Chem.
30d

Berzelius

<36611003170016

<36611003170016

Bayer. Staatsbibliothek

# LEHRBUCH

der

# CHEMIE

von

**J. J. BERZELIUS.**

Aus der schwedischen Handschrift des Verfassers übersetzt

von

**F. WŒHLER.**

*Vierte verbesserte Original-Auflage.*
Mit königl. sächsischem Privilegium.

*Siebenter Band.*

Mit einer Kupfertafel.

Dresden und Leipzig,
in der Arnoldischen Buchhandlung.

1838.

Bayerische Staatsbibliothek München

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

# Inhalt des siebenten Bandes.


| | Seite. |
|---|---|
| **Harze.** | 3 |
| Copaïvabalsam | 12 |
| Perubalsam | 23 |
| Flüssiger Storax | 27 |
| Tolubalsam | 30 |
| Terpenthin | 31 |
| Vernix chinensis | 48 |
| Anime | 49 |
| Benzoë | 49 |
| Colophon | 52 |
| Copal | 53 |
| Dammarharz | 63 |
| Drachenblut | 65 |
| Elemi | 67 |
| Guajak | 67 |
| Gummilack | 73 |
| Jalappenharz | 86 |
| Ladanum | 87 |
| Mastix | 87 |
| Pastoharz | 88 |
| Sandarac | 89 |
| Storax | 93 |
| Takamahak | 93 |
| Harzfirnisse | 94 |
| Caoutchouc | 97 |
| **Extracte und extractförmige Stoffe.** | 107 |
| Rein bittere Extracte | 115 |
| Aloë | 117 |
| Coloquinthenbitter | |
| Rhabarberbitter | 120 |
| Narcotische oder giftige Extracte | 121 |
| Adstringirende Extracte | 122 |
| **Pflanzenfarben.** | 123 |
| A. Rothe Pflanzenfarben. | |
| Krapp | 125 |
| *Alizarin* | 127 |
| *Krapppurpur* | 131 |

| | Seite. |
|---|---|
| *Krapproth* | 132 |
| *Krapporange* | 133 |
| *Xanthin* | 136 |
| *Krappbraun* | 138 |
| Safflor | 138 |
| Alkanna | 139 |
| Sandelholz | 142 |
| Fernambuc | 143 |
| Campechenholz | 144 |
| *Hämalin* | 146 |
| Orseille | 149 |
| *Orcin* | 150 |
| *Erythrin* | 151 |
| *Erythrinbitter* | 153 |
| *Pseudoerythrin* | 156 |
| Chica | 158 |
| Urtica dioïca | 158 |
| Rothe Farbe der Blumen | 159 |
| Rother Farbstoff der Beeren | 159 |
| Rother Farbstoff der Blätter im Herbst | 161 |
| *Blattroth (Erythrophyll)* | 162 |
| **B. Gelbe Pflanzenfarben.** | |
| Quercitron | 163 |
| *Quercitrin* | 163 |
| Gelbholz | 164 |
| *Morin* | 164 |
| Wau | 165 |
| *Luteolin* | 165 |
| Berberitzenwurzel | 166 |
| *Berberin* | 166 |
| Orlean | 169 |
| Curcuma | 170 |
| Safran | 172 |
| Safflorgelb | 173 |
| Gelbe Farbe der Blumen | 173 |
| Lichen parietinus | 174 |
| Bildung der Farben der Blumenkronen | 175 |
| *Chlorophyll, Anthokyan, Anthoxanthin* | 176 |
| Gelbe Farbe der Blätter im Herbst | 178 |
| *Blattgelb (Xanthophyll)* | 181 |
| **C. Grüne Pflanzenfarben.** | 181 |
| **D. Blaue Pflanzenfarben.** | 183 |
| Lackmus | 184 |
| Indig | 187 |
| Indigleim | 190 |
| Indigbraun | 192 |
| Indigroth | 196 |

Seite.

Indigblau 199
*Reducirter Indigo* 204
*Auflösliches Indigblau* 211
*Indigblauschwefelsäure* 215
*Indigblauunterschwefelsäure* 216
*Salze dieser Säuren* 218
*Viridinschwefelsäure* 226
*Purpurinschwefelsäure* 227
*Flavinschwefelsäure* 228
*Fulvinschwefelsäure* 229
*Rufinschwefelsäure* 229
*Phönicinschwefelsäure* 230
*Zusammensetzung des Indigblau's* 232
Indigküpen 236
Auflösung des Indigo's in Schwefelsäure 238
Indigproben 242
Die chemischen Grundsätze der Färbekunst 245

Skelett der Pflanzen 251
A. Mark 252
B. Holz und Pflanzenfaser 252
Holz 253
Pflanzenfaser 258
Fasersubstanz der Früchte, Wurzeln etc. 260
Fungin 261
C. Rinde 262

Von den fett- und harzhaltigen Milchsäften der Pflanzen und den sogenannten Gummiharzen 267
Ammoniacum 268
Antiar 270
Asa foetida 271
Bdellium 273
Euphorbium 273
Galbanum 276
Gummi Gutti 277
Myrrha 279
Olibanum 281
Olivengummi 281
*Olivil* 281
Opium 282
*Narceïn* 289
*Pseudomorphin* 292
*Meconin* 294
Opopanax 302
Sagapenum 302
Sarcocolla 304

| | Seite. |
|---|---|
| *Sarcocollin* | 304 |
| Scammonium | 305 |
| Tridacium | 306 |
| Upasgift | 309 |
| **Wurzeln** | 311 |
| Acorus calamus | 311 |
| Allium sativum | 312 |
| Allium Cepa | 312 |
| Alpinia Galanga | 312 |
| Althaea officinalis | 313 |
| *Asparagin* | 314 |
| *Asparaginsäure* | 319 |
| Amomum Curcuma | 323 |
| Amomum Zedoaria | 323 |
| Amomum Zingiber | 323 |
| Anchusa tinctoria | 324 |
| Angelica archangelica | 324 |
| Anthemis pyrethrum | 325 |
| Aristolochia serpentaria | 326 |
| Arnica montana | 326 |
| Arum maculatum | 327 |
| Asarum europaeum | 327 |
| Asclepias vincetoxicum | 328 |
| Aspidium Filix mas | 329 |
| Berberis vulgaris | 330 |
| Beta altissima | 331 |
| Beta vulgaris | 333 |
| Brassica Rapa | 333 |
| Brionia alba | 333 |
| *Brionin* | 334 |
| Cephaëlis Ipecacuanha | 335 |
| Chiococca racemosa | 335 |
| Cichoreum Intybus | 336 |
| Cochlearia armoracea | 336 |
| Colchicum autumnale | 337 |
| Columbo | 338 |
| *Columbin* | 338 |
| Convolvulus Jalappa | 340 |
| Corydalis tuberosa | 341 |
| Cyclamen europaeum | 341 |
| *Arthanitin* | 341 |
| Crameria triandra | 342 |
| Cyperus esculentus | 343 |
| Daucus carota | 344 |
| *Carotin* | 345 |
| Gentiana lutea | 345 |
| *Gentianin* | 346 |

| | Seite. |
|---|---|
| Geum urbanum | 347 |
| Glycyrrhiza glabra | 348 |
| Helianthus tuberosus | 349 |
| Helleborus niger | 251 |
| Helleborus hiemalis | 351 |
| Janipha Manihot | 352 |
| Imperatoria Ostruthium | 353 |
| *Imperatorin* | 353 |
| Inula Helenium | 354 |
| Iris florentina | 355 |
| Iris foetidissima | 355 |
| Lathyrus tuberosus | 355 |
| Leontodon taraxacum | 357 |
| Maranta arundinacea | 357 |
| Orchis mascula u. a. | 357 |
| Paeonia officinalis | 357 |
| Pastinaca sativa | 358 |
| Peucedanum officinale | 359 |
| *Peucedanin* | 359 |
| Plumbago europaea | 359 |
| *Plumbagin* | 359 |
| Polygala senega | 360 |
| *Senegin* | 361 und 364 |
| Polygala virginea | 363 |
| Polypodium vulgare | 366 |
| Rheum palmatum u. a. | 366 |
| *Rheïn* | 369 |
| Rumex obtusifolius | 373 |
| Rubia tinctorum | 373 |
| Rubia Munjeth | 376 |
| Saponaria officinalis | 376 |
| *Saponin* | 376 |
| *Saponinsäure* | 370 |
| Scilla maritima | 380 |
| *Scillitin* | 380 |
| Scorzonera hispanica | 382 |
| Sium sisarum | 382 |
| Smilax china | 382 |
| Smilax sassaparilla | 382 |
| *Smilacin* | 383 |
| Solanum tuberosum | 384 |
| Spigelia anthelmia | 387 |
| Spigelia marilandica | 388 |
| Symphitum officinale | 388 |
| Tormentilla erecta | 388 |
| Triticum repens | 389 |
| Valeriana officinalis | 389 |
| Veratrum album | 390 |

Seite.

**Rinden**


| | |
|---|---|
| **Aesculus Hippocastanum** | 390 |
| ***Aesculin*** | 390 |
| **Bonplandia trifoliata** | 393 |
| ***Cusparin*** | 394 |
| **Brucea antidysenterica** | 395 |
| **Calotropis Mudarii** | 395 |
| ***Mudarin*** | 395 |
| **Cinchona condaminea u. a.** | 396 |
| **Chinaproben** | 397 |
| **China de carthagena** | 401 |
| **China piton** | 401 |
| **China nova** | 402 |
| ***Chinovasäure*** | 402 |
| ***Chinovabitter*** | 403 |
| **Cornus florida** | 404 |
| ***Corniin*** | 404 |
| **Croton cascarilla** | 405 |
| **Daphne Mezereum** | 406 |
| ***Daphnin*** | 408 |
| **Daphne alpina** | 409 |
| **Exostemma floribunda** | 409 |
| **Fraxinus excelsior** | 410 |
| ***Fraxinin*** | 410 |
| **Laurus Cassia** | 410 |
| **Laurus Cinnamomum** | 410 |
| **Liriodendron tulipifera** | 410 |
| ***Liriodendrin*** | 410 |
| **Phillyrea media** | 411 |
| **Phillyrin** | 412 |
| **Pinus sylvestris** | 413 |
| **Pinus maritima** | 413 |
| **Populus tremula** | 414 |
| ***Populin*** | 415 |
| **Portlandia hexandra** | 416 |
| **Prunus Padus** | 416 |
| **Punica granatum** | 416 |
| **Pyrus Malus u. a.** | 418 |
| ***Phloridzin*** | 418 |
| **Quassia simaruba** | 420 |
| **Quercus robur** | 420 |
| **Quercus suber** | 422 |
| ***Cerin*** | 422 |
| **Salix alba** | 423 |
| ***Salicin*** | 424 |
| **Solanum pseudochina** | 426 |
| **Strychnos pseudochina** | 427 |

| | Seite. |
|---|---|
| Ulmus campestris | 428 |
| Winterania canella | 431 |
| Zanthoxylum caribaeum | 432 |
| *Zanthopicrin* | 432 |
| **Holzarten.** | |
| Caesalpinia crista | 433 |
| Guajacum officinale | 433 |
| Haematoxylon campechianum | 434 |
| Morus tinctoria | 434 |
| Quassia excelsa | 434 |
| *Quassiin* | 435 |
| Solanum dulcamara | 437 |
| Strychnos colubrina | 437 |
| **Kräuter und Schwämme** | 438 |
| Agaricus, Boletus u. a. | 438 |
| *Amanitin* | 439 |
| Anemone pulsatilla u. a. | 440 |
| Artemisia absinthium | 440 |
| *Wermuthsäure* | 440 |
| *Wermuthbitter* | 441 |
| Asparagus officinalis | 442 |
| Boletus juglandis | 443 |
| Boletus laricis | 443 |
| Boletus pseudoigniarius | 446 |
| Brassica oleracea | 446 |
| Cetraria islandica | 446 |
| *Cetrarin* | 447 |
| Cochlearia officinalis | 454 |
| Conium maculatum | 454 |
| Equisetum fluviatile | 455 |
| Fumaria officinalis | 455 |
| Gratiola officinalis | 456 |
| Helvella mitra | 456 |
| Hordeum vulgare | 457 |
| Indigofera Anil | 459 |
| Isatis tinctoria | 459 |
| Ledum palustre | 461 |
| Melampyrum nemorosum | 462 |
| *Melampyrin* | 462 |
| Melilotus officinalis | 463 |
| Melissa officinalis | 464 |
| Parmelia parietina | 464 |
| Pisum sativum | 465 |
| Rhus radicans | 466 |
| Ruta graveolens | 467 |
| Saccharum officinarum | 467 |

| | | Seite. |
|---|---|---|
| | Sphaerococcus crispus (Lichen carraghen) | 468 |
| | Teucrium Scordium | 470 |
| | Variolaria amara | 470 |
| | *Picrolichenin* | 472 |
| | Variolaria dealbata | 472 |
| | *Variolarin* | 472 |
| **Blätter** | | 473 |
| | Aconitum Napellus, Cammarum u. a. | 473 |
| | Arbutus uva ursi | 474 |
| | Atropa Belladonna | 475 |
| | Betula alba | 476 |
| | Buxus sempervirens | 477 |
| | Cassia Senna | 477 |
| | *Cathartin* | 478 |
| | Centaurea benedicta | 479 |
| | Datura stramonium | 480 |
| | Digitalis purpurea | 480 |
| | *Digitalin* | 482 |
| | *Pikrin* | 482 |
| | *Scaptin* | 482 |
| | Hyoscyamus niger | 483 |
| | Ilex aquifolium | 484 |
| | *Ilicin* | 484 |
| | Lycopodium complanatum | 484 |
| | Menyanthus trifoliata | 484 |
| | Nicotiana tabacum | 485 |
| | Olea europaea | 486 |
| | Quercus infectoria | 487 |
| | Salvia officinalis | 487 |
| | Thea Bohea | 488 |
| | *Theïn* | 489 |
| **Blüthen** | | 494 |
| | Anthemis nobilis | 494 |
| | Arnica montana | 494 |
| | Artemisia santonica, judaica u. a. | 495 |
| | *Santonin* | 497 |
| | Calendula officinalis | 503 |
| | Caryophyllus aromaticus | 504 |
| | Crocus orientalis | 505 |
| | Hypericum perforatum | 505 |
| | Lycopodium clavatum | 506 |
| | Pinus Abies | 506 |
| | Prunus Padus | 507 |
| | Rosa Gallica | 507 |
| | Sambucus nigra | 507 |
| | Tilia europaea | 508 |

| | Seite. |
|---|---|
| Tulipa gesneriana | 509 |
| Verbascum Thapsus | 509 |

## Früchte und Samen.

| | |
|---|---|
| Aesculus Hippocastanum | 511 |
| Amomum grana Paradisi | 511 |
| Amomum repens | 512 |
| Amygdalus communis | 512 |
| *Amygdalin* | 513 |
| *Amygdalinsäure* | 517 |
| *Emulsin* | 520 |
| Anacardium longifolium | 522 |
| Anisum sativum | 522 |
| Apium petroselinum | 525 |
| Areca catechu | 525 |
| Avena sativa | 526 |
| Berberis vulgaris | 526 |
| Bromelia Ananas | 526 |
| Cannabis sativa | 526 |
| Capsicum annuum | 526 |
| Carum carvi | 528 |
| Cassia fistula | 530 |
| Citrus aurantium und medica | 530 |
| *Hesperidin* | 531 |
| Coccos nucifera | 533 |
| Coffea arabica | 534 |
| *Caffeïn* | 536 |
| *Caffeesäure* | 539 |
| Coriandrum sativum | 545 |
| Croton tiglium | 543 |
| Cucumis colocynthis | 544 |
| Cucumis sativus | 545 |
| Cytisus Laburnum | 545 |
| Daphne Gnidium | 545 |
| *Cocogninsäure* | 545 |
| Daphne Mezereum | 546 |
| Datura stramonium und Tatula | 546 |
| Delphinium staphisagria | 547 |
| Epidendron Vanilla | 547 |
| Ervum Lens | 548 |
| Evonymus europaeus | 549 |
| Fagus sylvatica | 550 |
| *Fagin* | 550 |
| Ficus domestica | 551 |
| Fragaria vesca | 551 |
| Hordeum vulgare | 551 |
| Humulus Lupulus | 554 |
| *Lupulin* | 555 |

| | Seite. |
|---|---|
| Hyoscyamus niger | 556 |
| Illicium anisatum | 556 |
| Juglans regia | 557 |
| Juniperus communis | 557 |
| Laurus nobilis | 559 |
| *Laurin* | 559 |
| Laurus Pichurim | 550 |
| Linum usitatissimum | 562 |
| Lolium temulentum | 562 |
| Menispermum cocculus | 563 |
| *Picrotoxin* | 564 |
| Momordica Elaterium | 567 |
| *Elaterin* | 569 |
| Myristica moschata | 570 |
| Myrtus Pimenta | 571 |
| Oriza sativa | 572 |
| Phaseolus communis | 572 |
| Phellandrium aquaticum | 574 |
| Piper cubeba | 575 |
| *Cubebin* | 576 |
| Piper longum | 577 |
| Piper nigrum | 577 |
| *Piperin* | 577 |
| Pisum sativum | 579 |
| Polygonum fagopyrum | 580 |
| Prunus armeniaca u. a. | 580 |
| Pyrus cydonia | 582 |
| Pyrus communis und Malus | 582 |
| Punica granatum | 583 |
| Quercus robur | 584 |
| Rhamnus cathartica | 584 |
| Ribes grossularia u. a. | 584 |
| Ricinus communis | 584 |
| Rosa canina | 585 |
| Rubus chamaemorus und idaeus | 585 |
| Sambucus nigra | 586 |
| Secale cereale | 586 |
| Secale cornutum | 586 |
| *Ergotin* | 587 |
| Sinapis alba und nigra | 590 |
| *Sinapin* | 590 |
| Strychnos Ignatii und Nux vomica | 595 |
| Tamarindus indica | 595 |
| Tanghinia madagascariensis | 596 |
| *Tanghinin* | 596 |
| Theobroma cacao | 596 |
| Triticum hybernum u. a. | 597 |
| Vaccinium myrtillus | 600 |

Seite.
Vaccinium oxycoccus und vitis idaea 601
Veratrum Sabadilla 601
Vicia Faba 601
Vitis vinifera 602
Viscum album 602
*Viscin* 602
Zea Maïs 604

## Nachträge.

Antiaris toxicaria 605
Gentianin 607
Senegin 607
Myrica Gale 608

## Nachtrag zum VI. Band.

Ueber die Analyse organischer Körper durch Verbrennung 610

## Berichtigungen.

# Berichtigungen.

---

## *Band VI.*

Seite 160 Zeile 15 von unten *lies* Manganoxydul und Nickeloxyd
— 185 — 11 von oben ist hält in die vorhergehende Zeile zu setzen
— 371 — 3 v. u. *l.* neue
— 391 — 14 v. o. *l.* gerinnt *st.* zerrinnt.
— 427 — 12 v. o. *l.* 12 *st.* 10
— 505 — 14 v. o. *l.* Avellana *st.* Cavellana
— 512 — 5 v. u. *l.* 1 *st.* 7
— 529 — 18 v. u. l. $\dot{K}^2\overline{St}$ *st.* $\dot{K}\overline{St}$
— 530 — 14 v. u. *l.* $\dot{K}\overline{St}$. *st.* $\dot{K}\overline{St}^2$. Auf gleiche Weise sind die Formeln der übrigen talgsauren Salze zu corrigiren.
— 612 — 14 v. u. *l.* Büchner *st.* Brückner.

## *Band VII.*

Seite 151 Zeile 13 von unten *lies* Ammoniak *st.* Wasser
— 161 — 6 v. u. *l.* Stachelbeeren *st.* Johannisbeeren.
— 162 — 3 v. u. *l.* Stachelbeeren *st.* Johannisbeeren
— 162 — 12 z. u. *l.* grün, ins Gelbe ziehend, *st.* grün oder gelb
— 162 — 11 v. u. *l.* grün, ins Blaue ziehend, *st.* grün oder blau
— 177 — 8 v. u. *ist* das Wort damit zu streichen.
— 180 — 13 v. oben *l.* wird *st.* wurde.
— 180 — 18 v. ob. *l.* undurchsichtig *st.* durchscheinend
— 213 — 19 v. ob. *l.* dass Säuren *st.* dass die Säuren.
— 305 — 4 v. ob. *l.* aber mit gelblicher Farbe reichlich gefällt werde.
— 369 — 4 v. u. *l.* ½ Unze
— 416 — 5 v. u. *l.* zuckerartige
— 441 — 19 v. u. *l.* Extract
— 463 — 10 v. o. *l.* Melilotus
— 511 Der Artickel *Aesculus Hippocastanum* gehört unter die darauf folgende Rubrik: Früchte und Samen.

---

# LEHRBUCH DER CHEMIE,

von

*J. Jacob Berzelius.*

Siebenter Band.

# HARZE.

Die Harze kommen in allen Pflanzen und allen Pflanzentheilen vor, und gehören zu den allgemeinsten näheren Bestandtheilen des Pflanzenreichs. Ihre Anzahl geht daher fast in's Unendliche. Diejenigen Harze, welche eigentlich eine besondere Beschreibung verdienen, sind daher nur solche, welche in der Natur in so bedeutender Menge vorkommen, dass sie zum Gebrauche aufgesammelt werden, oder solche, deren Anwendbarkeit die Veranlassung ist, dass man sie aus den Pflanzen, worin sie enthalten sind, auszieht.

Es gibt hauptsächlich zwei Arten, wie die Harze gewonnen werden, nämlich durch freiwilliges Ausfliessen oder durch Ausziehen mit Alkohol. Im ersteren Falle kommen sie von Bäumen, seltner von Sträuchern, und das Harz fliesst entweder durch zufällig vorhandene Oeffnungen oder durch Einschnitte aus, die man zu diesem Endzweck durch die Rinde bis in das Holz macht. Die Pflanzen, wenigstens die grösseren, bilden nicht bloss Harz, sondern gewöhnlich ein Gemenge von Harz und flüchtigem Oel, welches während des Sommers durch die Sonnenwärme hinreichend flüssig wird, um aus diesen Oeffnungen hervorsiekern zu können, wo es dann allmälig erhärtet, indem das flüchtige Oel theils abdunstet, theils sich in Harz verwandelt. Die so erhaltenen Harze werden endlich noch, wenn es irgend ein Endzweck erfordert, durch Kochen mit Wasser vom flüchtigen Oel befreit.

Fliessen dagegen die Harze nicht von selbst aus, so digerirt man den harzigen Pflanzenstoff mit Alkohol, welcher Harz nebst anderen Stoffen aufnimmt. Die Auflösung wird

mit etwas Wasser versetzt, wodurch sich das Harz niederschlägt, und der Alkohol abdestillirt, wobei das Harz in geschmolzenem oder zusammengebackenem Zustand, und vermischt mit der Auflösung der übrigen Stoffe, in dem zugesetzten Wasser zurückbleibt.

Die generischen Kennzeichen von Harz sind seine Auflöslichkeit in Alkohol, seine Unauflöslichkeit in Wasser, und seine Schmelzbarkeit in der Wärme; dabei ist es nicht anders als unter gleichzeitiger Zersetzung, zu verflüchtigen.

Nur wenige Harze sind krystallisirbar. Gewöhnlich haben sie, gleich dem Gummi, keine bestimmte Gestalt, sind meistens durchsichtig, selten oder nie farblos und von verschiedener Farbe. Die meisten sind gelb oder braun, andere roth, und noch andere grün. Sie sind ohne Geschmack und Geruch, und wenn sie riechen oder schmecken, so ist es gewöhnlich eine Folge von fremden Einmengungen. Ihr spec. Gewicht variirt zwischen 0,92 und 1,2. Ihre Consistenz ist verschieden, die meisten sind hart, mit glasigem Bruch und in der Kälte leicht pulverisirbar. Andere sind weich, was wohl meistens von fremder Einmischung herrührt. Die harten Harze sind Nichtleiter der Elektricität und nehmen durch Reiben negative Elektricität an. In der Wärme schmelzen sie mehr oder weniger leicht zu einem dickflüssigen Liquidum, und erstarren beim Erkalten zu einer glatten, ebenen, im Bruche mehr oder weniger glasigen Masse, die, wenn die Abkühlung rasch geschah, bei Berührung mit einer Spitze zuweilen wie rasch abgekühltes Glas zerspringt. Von brennenden Körpern lassen sie sich entzünden, und brennen mit klarer, leuchtender Flamme und rusendem Rauch. Bei der trocknen Destillation geben sie Kohlensäuregas und brennbare Gase, brenzliches Oel, gewöhnlich von weniger unangenehmem Geruch, als das von anderen Stoffen, etwas saures Wasser und eine geringe Quantität glänzender Kohle.

Sie sind unauflöslich in Wasser. Dagegen lösen sie sich sowohl in warmem als in kaltem Alkohol auf, wiewohl ihre Auflöslichkeit darin sehr verschieden ist. Diese Auflösung röthet Lackmus, aber nicht den Veilchensyrup; von Wasser wird sie zu einem milchigen Gemische gefällt, in dem sich das Harz allmälig sammelt. Es ist dann wasserhaltig, weich und gewöhnlich knetbar was durch Weg-

trocknen des Wassers vergeht. Sie lösen sich auch in Aether und flüchtigen Oelen auf, und lassen sich mit den fetten zusammenschmelzen. Auch mit Schwefel, und in einem gewissen Grade mit Phosphor, lassen sie sich zusammenschmelzen. Pulver von gefärbtem Harz wird nicht selten von Chlorwasser gebleicht. Ob dabei Chlor aufgenommen werde, ist nicht ausgemittelt. Von Schwefelkohlenstoff werden sie leicht aufgelöst.

Zu Säuren haben sie geringe Verwandtschaft. Die concentrirten Mineralsäuren verändern in der Wärme ihre Zusammensetzung. Concentrirte Schwefelsäure löst sie ohne Zersetzung auf; die Auflösung wird von Wasser gefällt; aber beim Erhitzen entwickelt sich schwefligsaures Gas, und es bleibt eine kohlige, mit etwas künstlichem Gerbstoff gemengte Masse zurück. Salpetersäure löst dieselben mit Hülfe der Wärme unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas und Zersetzung derselben auf, und erzeugt damit, je nach ungleich lange fortgesetzter Einwirkung, verschiedene Producte. Anfangs wird die Auflösung sowohl von Wasser als von Alkali gefällt, nachher erhält man, nach dem Verdampfen der Säure, eine dunkelgelbe, zähe, sowohl in Alkohol als in Wasser auflösliche Substanz, dann bildet sich ein pulverförmiger, bitterer, harzähnlicher Stoff, und zuletzt künstlicher Gerbstoff; bisweilen erzeugt sich auch Oxalsäure. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst ungefähr ein Procent Harz auf; auch lösen sich einige Harze in geringer Menge in Essigsäure auf. Diese Auflösungen werden durch Verdünnen mit Wasser gefällt.

Mit den Salzbasen dagegen vereinigen sich die Harze in Folge einer bestimmten Affinität zu salzähnlichen Verbindungen, von welchen die mit alkalischer Basis in Wasser auflöslich sind. Man hat diese Verbindungen schon lange gekannt, und ihre Entstehung als eine Art von Seifenbildung betrachtet; aber Unverdorben hat neuerlich wieder die Aufmerksamkeit darauf gelenkt, und gezeigt, dass dabei das Harz nicht zersetzt werde, sondern als Ganzes die Rolle einer schwachen Säure spiele. Wird Harz im Ueberschuss mit einer sehr concentrirten Auflösung von Natron- oder Kalihydrat digerirt, so löst es sich auf, und wird die Auflösung dann verdünnt und filtrirt, so erhält man eine völlig

gesättigte Verbindung, nachdem ein von dem concentrirten Hydrat aufgelöster Ueberschuss ausgefällt worden ist. Dagegen glückt es selten, vermittelst einer verdünnten Kalilauge die Auflösung neutral zu bekommen. Gepulvertes Harz, über Quecksilber in Ammoniakgas gelassen, absorbirt das Gas, bis dass sich eine neutrale Verbindung gebildet hat, die dann theils in Wasser auflöslich, theils darin unauflöslich ist. Die Hydrate der alkalischen Erden verbinden sich ebenfalls mit den Harzen zu salzartigen, in Wasser mehrentheils schwerlöslichen, Verbindungen, und die eigentlichen Erden und Metalloxyde geben, vermittelst sogenannter doppelter Zersetzung, in Wasser unauflösliche, aber meist in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen auflösliche Salze. Einige Metallsalze, wie z. B. essigsaures Bleioxyd und Zinnchlorid, in Alkohol aufgelöst und mit einer Harzauflösung in Alkohol vermischt, schlagen Verbindungen des Harzes mit dem Metalloxyde nieder. Alle diese Salze werden auf nassem Wege von stärkeren Säuren zersetzt, indem diese die Base aufnehmen und das Harz abscheiden. Wird es aus der Auflösung des Kalisalzes gefällt, so erhält man eine weisse, bisweilen pulverförmige Masse, die nach dem Auswaschen und Trocknen bei + 100° eine chemische Verbinduug von Harz mit Wasser ist, welches darin die Stelle der ausgeschiedenen Base einnimmt und so eine wasserhaltige Säure vorstellt. Durch Schmelzen in der Wärme wird das Wasser ausgetrieben und das Harz mit seinen ursprünglichen Eigenschaften wieder erhalten. Einige wasserhaltige Harze sind im Wasser ein wenig auflöslich, so dass man sie durch Sättigung ihrer Auflösung in Alkali mit einer Säure nicht völlig ausfällen kann. Verdunstet man die Auflösung, so setzt sich oft noch eine neue Portion des Harzes daraus ab. Mehrere wasserhaltige Harze verändern sich an der Luft, und wenn sie einige Wochen lang derselben ausgesetzt gewesen sind, so findet man sie in andere Arten von Harzen umgeändert, welche gewöhnlich elektronegativer sind.

Nicht alle Harze besitzen eine gleiche Neigung, sich mit Basen zu verbinden, und einige haben diese Eigenschaft gar nicht. In Bezug hierauf theilt Unverdorben die Harze in 4 Klassen.

*1. Stark elektronegative Harze.* Diese lösen sich leicht

in kaustischem Ammoniak auf, und ihre gesättigte ammoniakalische Auflösung kann $\frac{1}{4}$ Minute lang gekocht werden, ohne Harz abzusetzen; durch Verdunstung erhält man aus dieser Lösung eine Verbindung von Harz und Ammoniak mit Ueberschuss an Harz.

2. *Mittelmäsig elektronegative Harze.* Sie lösen sich bei gewöhnlicher Lufttemperatur in kaustischem Ammoniak auf; aber eine solche gesättigte Lösung wird durch ein viertelstündiges rasches Kochen gänzlich zersetzt, so dass das Harz ganz frei von Ammoniak niederfällt. Die Verbindungen dieser Harze mit Ammoniak sind grösstentheils weniger in Wasser auflöslich, als die der vorhergehenden Harze. Ihr elektronegativer Charakter ist jedoch so gross, dass sie aus ihrer Lösung in Alkohol durch eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd in Alkohol gefällt werden, und dass sie sich unter Beihülfe von Wärme in kohlensaurem Natron auflösen, unter Austreibung der Kohlensäure. Die Lösung dieser und der vorhergehenden Harze in Alkohol röthet eine Lösung des Lackmus in Alkohol. Diese zweite Klasse der Harze ist die zahlreichste von allen.

3. *Schwach elektronegative Harze.* Diese Harze sind weder in kaustischem Ammoniak noch in kochendem, kohlensaurem Natron auflöslich, aber sie lösen sich in kaustischem Kali und Natron. Ihre Lösung in Alkohol wird nicht durch essigsaures Kupferoxyd gefällt, sie wird aber gefällt durch eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Alkohol. Die Lösungen derselben in Alkohol röthen nur in der Wärme die Lösung von Lackmus in Alkohol.

4. *Indifferente Harze.* Diese Harze sind in kaustischem Kali und Natron nicht auflöslich; einige derselben werden aber zuweilen von einer gesättigten Lösung eines anderen Harzes in kaustischem Alkali aufgelöst, gewöhnlich werden sie jedoch wieder gefällt, wenn man der Flüssigkeit eine grössere Menge des alkalischen Lösungsmittels zufügt.

Mit Salzen kennt man noch keine bestimmten Verbindungen. Gepulverte Harze werden von neutralen kohlensauren und borsauren Alkalien aufgelöst, aber dies gründet sich bei ersteren auf der Bildung eines Harzsalzes mit alkalischer Basis, indem sich das Alkali in zweifach-kohlensaures Salz umwandelt, welches letztere dann durch Kochen

zersetzt wird, weshalb sich in einer concentrirten Flüssigkeit mehr Harz auflöst, als die Hälfte der Base sättigt. Gewöhnlich ist die Verbindung des Harzes mit Alkali in Wasser, welches kohlensaures Alkali enthält, unauflöslich; daher kommt es, dass sich oft beim Kochen das Harz nicht auflöst, aber es entsteht eine unauflösliche Verbindung mit Alkali, die sich dann in reinem Wasser auflöst. Die borsauren Salze lösen so lange Harz auf, bis dass sich zweifach-borsaures Salz gebildet hat.. Ob dies durch die Entstehung eines wirklichen Doppelsalzes mit zwei Säuren bedingt wird, ist nicht entschieden.

Iedes Harz ist ein natürliches Gemische von verschiedenen anderen Harzen, ganz so, wie es mit den Oelen der Fall ist. Lange Zeit begnügte man sich damit, sie mit verschiedenen Lösungsmitteln zu behandeln, auf welche Weise man fand, dass ein Theil derselben von kaltem Alkohol, der andere Theil aber erst von heissem Alkohol aufgelöst werde; dass ferner ein Theil davon sich in Alkohol, der andere in Aether auflöste, u. s. w. Durch abwechselndes Behandeln mit Alkohol, Aether, Petroleum, Terpenthinöl, u. s. w., gelangte man dahin, aus einem natürlichen Harze verschiedene Harze abzuscheiden. Bonastre zeigte, dass verschiedene Harze, z. B. Elemi, Anime, einen in kaltem Alkohol unlöslichen Antheil enthalten, der sich aber in kochendem Alkohol auflöst, und beim Erkalten daraus wieder auskrystallisirt; diesen Antheil betrachtete er als eine besondere Art von Harz, welches er *Sousresine* nannte. Aber die Arbeiten von Unverdorben haben über die Zusammensetzung der natürlichen Harze mehr Licht verbreitet. Indem dieser Chemiker die elektronegativen Eigenschaften der Harze bestimmte, fand er zuerst, dass sie mit Hülfe verschiedener Lösungsmittel von einander getrennt werden können, zu welchen Scheidungen er ganz eigenthümliche, sehr sinnreiche Methoden anwandte. Aber ausserdem hat er auch gezeigt, dass die mit anderen Körpern verbundenen Harze von einander trennbar sind, selbst wenn sie im isolirten Zustand in einem und demselben Lösungsmittel aufgelöst werden. Vermischt man z. B. die Lösung eines natürlichen Harzes in Alkohol mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd in Alkohol, so fällt das eine Harz mit Kupferoxyd verbunden

nieder, während ein anderes in der Auflösung zurückbleibt; und bisweilen findet man, dass der Niederschlag eine Verbindung eines Harzes mit Kupferoxyd enthält, die in Aether, Petroleum oder Terpenthinöl auflöslich ist, und eine andere Verbindung, die in demselben Lösungsmittel unauflöslich ist. Ein anderer Fall ist der, wo die Verbindung eines der beiden Harze mit Kali in Alkohol auflöslich, die des anderen aber darin unlöslich ist, u. s. w. Indem Unverdorben auf diese Weise operirte, gelang es ihm, ein natürliches Harz in 5 und mehrere, sehr wohl von einander unterschiedene Harze zu zerlegen; er hat also in der That einen neuen Zweig der Chemie geschaffen, die Chemie der Harze, welche einst ein weites Feld in der Wissenschaft einnehmen wird.

Die elektronegativen Eigenschaften der Harze bestimmten Unverdorben, einige derselben als Säuren zu bezeichnen, wie z. B. die aus dem Colophonium abgeschiedenen, welche er Pininsäure, Sylvinsäure und Colopholsäure nannte. Ohne die Uebelstände einer solchen Nomenclatur zu erörtern, glaube ich sie gänzlich verwerfen zu müssen. Auch hat sich ihrer Unverdorben in einer seitdem herausgegebenen Abhandlung nicht selbst bedient; in dieser hat er die verschiedenen Harze mit den Buchstaben des römischen Alphabets bezeichnet, indem er sagt: a Harz, b Harz, u. s. w. In der That glaube ich nicht, dass es möglich ist, ein entsprechenderes Princip für die Nomenclatur zu wählen; ich ziehe es indessen vor, das griechische Alphabet dabei in Anwendung zu bringen, weil die Buchstaben dieses Alphabets bestimmte Namen sind, die in allen Sprachen geschrieben werden können, und man sich ihrer bedienen kann, ohne sie mit den Buchstaben zu verwechseln, welche man zur Bezeichnung von Unterabtheilungen gebraucht. Diesem zufolge würden wir also haben: Alphaharz, Betaharz, Gammaharz u. s. w. des Copals, des Gummilacks, u. s. w. Die Verbindungen der Harze mit Basen wollen wir *Resinate* nennen, und, um die Resinate der verschiedenen Harze von einander zu unterscheiden, wollen wir sagen: Kali-Betaresinat des Copals, Baryt-Alpharesinat des Gummilacks, u. s. w. Diese Nomenclatur ist ein wenig lang, aber sie ist vollkommen deutlich, welches in Druckschriften eine wesentliche Bedingung ist. Die Kürze darf nicht in Betracht kommen, wenn sie der Deutlichkeit

schaden kann. Beim Gebrauch dieser Nomenclatur ist es nothwendig, dass Schriftsteller, die über diesen Gegenstand schreiben, so viel wie möglich dasselbe Harz mit einem und demselben Buchstaben bezeichnen. Im Nachfolgenden habe ich immer die Buchstaben in der von Unverdorben angenommenen Ordnung gewählt, wenn dieser Chemiker nicht Sprünge gemacht hat, welchen ich nicht gefolgt bin, weil es von Wichtigkeit ist, nicht auf eine inconsequente Weise zu beginnen.

Ich glaube erinnern zu müssen, dass die Untersuchungen, die ich über die Wirkung der Lösungsmittel und Salzbasen auf die natürlichen Gemische der Harze, woraus der venetianische Terpenthin, der Copal und das Gummilack zusammengesetzt sind, angestellt habe, von späterem Datum sind, als die ersten Mittheilungen über die elektronegativen Eigenschaften der Harze, welche Unverdorben im Jahr 1826 mitgetheilt hat, aber früher, als die von demselben Chemiker unternommene Analyse dieser Harze. Ich erwähne dieses Umstands deswegen, weil meine Versuche Besonderheiten darbieten, die nicht ganz mit den von Unverdorben später mitgetheilten Analysen übereinstimmen. Diese Abweichungen kann ich nicht anders erklären, als durch die Annahme, dass wir mit nicht ganz identischen, wiewohl gleich benannten Harzen gearbeitet haben; welcher Umstand begreiflich wird, wenn man die Verschiedenheiten bedenkt, welche dieselben Harze darbieten nach ihrem Alter, nach der Jahreszeit und dem Klima des Landes, worin sie gewonnen, so wie nach der Pflanzenspecies, von der sie erhalten wurden.

Die Harze werden mannigfaltig angewendet. Mehrere derselben werden in der Heilkunde gebraucht. Die Auflösung von einigen in Alkohol wird zu Firnissen angewendet, oder sie werden den Firnissen aus trocknenden Oelen zugemischt u. s. w.

Es wäre zwecklos, hier alle Harze beschreiben zu wollen, die bei Analysen von Pflanzenstoffen gefunden und mehr oder weniger ausführlich beschrieben worden sind; ich werde daher nur solche anführen, die wegen ihrer Anwendung bemerkenswerth sind. Diese zerfallen in zwei natürliche Abtheilungen: 1) solche, welche noch einen Antheil flüchtiges Oel zurückhalten, deshalb weich oder flüssig sind, und die

wir aus diesem Grunde natürliche Balsame *) nennen, und 2) starre Harze.

## 1. Flüssige Harze oder natürliche Balsame.

### *Copaïvabalsam.*

Man gewinnt ihn in Brasilien und auf den Antillen aus Einschnitten, die man in verschiedene Species der Gattung *Copaïfera* macht. Lange Zeit glaubte man, dass er nur allein von *Copaïvera officinalis* gewonnen werde, aber es ist jetzt entschieden, dass ihn auch andere Species derselben Gattung, als *Copaïfera coriacea, C. Langsdorffii, C. multijuga*, liefern. Hieraus erklärt sich die Verschiedenheit in den Angaben über dieses Harz. Im Allgemeinen wird der brasilianische Copaïvabalsam als der beste betrachtet, indem der von den Antillen gewöhnlich nicht klar ist. Bisweilen ist er hellgelb, bisweilen dunkelgelb und durchsichtig; seine Flüssigkeit, die beinahe mit einem fetten Oele übereinkommt, vermindert sich, wenn man ihn lange Zeit aufbewahrt, so dass er zuletzt die Consistenz von Honig bekommt. Er besitzt einen eigenthümlichen aromatischen Geruch, welcher nicht unangenehm ist, und einen bittern, scharfen und anhaltenden Geschmack. Sein spec. Gewicht ist gewöhnlich = 0,975 bis 0,997; im frischen Zustande soll es aber 0,95 sein. Der Copaïvabalsam wird mit der Zeit fest, ohne jedoch brüchig zu werden, und verliert dabei seinen Geruch. Der frische Balsam ist in wässrigem Alkohol wenig, in wasserfreiem Alkohol aber sehr leicht auflöslich.

Dieser Balsam ist von Gerber und von Stoltze untersucht worden, aus deren Arbeiten die folgenden Resultate entnommen sind. Er ist unlöslich in Wasser, theilt diesem jedoch seinen eigenthümlichen Geruch und Geschmack mit. Mit wasserfreiem Alkohol lässt er sich nach allen Verhältnissen mischen. Von 94procentigem Alkohol wird er in grosser Menge aufgelöst, während 80procentiger Alkohol nur

---

*) Sie müssen nicht verwechselt werden mit dem, was die französischen Pharmaceuten so nennen, welche hierunter Harze verstehen, die Benzoësäure enthalten, sie mögen hart oder flüssig sein. Sie rechnen daher Benzoë zu den Balsamen, nicht aber Terpenthin.

$^1/_{10}$ oder $^1/_9$ von seinem Gewicht auflöst. *) In Aether löst er sich nach allen Verhältnissen auf, so wie auch in den fetten und flüchtigen Oelen. Vermischt man ein wenig wasserfreien oder 94procentigen Alkohol mit Copaïvabalsam, der mit einem in Alkohol unlöslichen fetten Oele vermischt ist, so trübt sich die Flüssigkeit nicht, setzt man aber eine grössere Menge von Alkohol hinzu, so scheidet sich das Oel ab. Ein nicht verfälschter Balsam zeigt oft dasselbe Phänomen, in welchem Falle aber die ausgeschiedene Masse nur sehr wenig beträgt, und aus einer natürlichen fetten Substanz des Balsams besteht. Unter Beihülfe von Wärme vereinigt sich der Copaïvabalsam mit Schwefel und Phosphor, oft löst er bis $^1/_5$ seines Gewichts Schwefel auf. Durch Vermischen dieser Lösungen mit wasserfreiem Alkohol werden Schwefel und Phosphor wieder ausgeschieden. Dieser Balsam absorbirt Chlorgas, wobei er sich trübt und Chlorwasserstoffsäure gebildet wird. Jod löst sich in diesem Balsam nur in der Wärme auf, und färbt ihn dabei schwarzroth. Er verbindet sich ferner mit Schwefelsäure, wobei sich schweflige Säure entwickelt, und er eine rothe oder braune Farbe und klebrige Consistenz annimmt. Concentrirte Salpetersäure greift ihn heftig an; verdünnte Salpetersäure zeigt weniger Wirkung darauf. Er verwandelt sich dadurch in ein gelbes, hartes Harz, wovon sich ein Theil in der Säure auflöst, zugleich mit einer gelben, bitteren, in Alkohol und Wasser auflöslichen Substanz. Chlorwasserstoffsäure färbt den Balsam roth, löst aber nur wenig davon auf. Mit concentrirter Essigsäure kann man ihn mischen; aber er wird trübe und scheidet eine wässrige Flüssigkeit ab, während der mit wasserfreier Essigsäure verbundene Balsam sich auf die Oberfläche begibt. Borsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure lösen sich in kleiner Menge in dem Copaïvabalsam auf, besonders wenn diese Säuren mit der Lösung des Balsams in wasserfreiem Alkohol vermischt und die erhaltene Flüssigkeit hierauf verdunstet wird. Die Lösungen der Oxalsäure und Weinsäure in Wasser lösen eine kleine Menge des Balsams auf.

Der Copaïvabalsam verbindet sich leicht mit Salzbasen.

---

*) So oft die Dichtigkeit des Alkohols in 100 Theilen ausgedrückt ist, so ist sie mit dem Gay-Lussac'schen Alkoholometer bestimmt.

Vermischt man 3 Theile Balsam mit 1 Theil einer alkalischen Lösung, die 1/8 Kalihydrat enthält, so entsteht unter Wärmeentwickelung eine vollständige Verbindung und man erhält eine klare Flüssigkeit. Fügt man eine neue Quantität Kali hinzu, so fängt die Flüssigkeit an sich zu trüben, was durch fortgesetztes Hinzufügen von Kali noch stärker erfolgt, so dass die Verbindung mit dem Kali sich abscheidet und sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit begibt. Diese Verbindung mit Kali löst sich in reinem Wasser, und überlässt man diese Auflösung der Ruhe, so setzt sich daraus eine kleine Menge eines indifferenten Harzes ab. Wasserfreier Alkohol löst diese Kaliverbindung zu einer trüben Flüssigkeit auf, während wasserhaltiger Alkohol eine klare Auflösung damit bildet. Die Kaliverbindung löst sich ferner vollständig in Aether, und in noch grösserer Menge in Petroleum. Sie kann nicht ohne Zersetzung so weit eingetrocknet werden, dass sie ihre Klebrigkeit verliert. Gegen Natron zeigt der Copaïvabalsam dasselbe Verhalten, wie gegen Kali. Dasselbe gilt auch von Ammoniak; 1 Theil Ammoniak von 0,96 gibt mit 8 Theilen Balsam eine klare, flüssige Verbindung, welche, wenn sie mit noch einmal so viel vermischt wird, anfängt sich zu trüben, und bei Hinzufügung von noch mehr und concentrirterem Ammoniak, trennt sich die Verbindung und scheidet sich ab. Sie ist dann salbenartig, auflöslich in wässrigem Alkohol und Aether, fast unlöslich in wasserfreiem Alkohol und den fetten Oelen. Schweitzer hat gefunden, dass wenn man 9 Theile Copaïvabalsam in 2 Theilen kaustischen Ammoniaks von 0,95 auflöst, das Gemisch wohl durchschüttelt und die Lösung an einem Ort, dessen Temperatur + 10° ist, stehen lässt, sich daraus allmälig Krystalle eines Harzes abscheiden. Wäscht man diese Krystalle zur Befreiung von der anhängenden Ammoniakverbindung mit Aether, löst sie dann in Alkohol und überlässt diese Lösung der freiwilligen Verdunstung, so erhält man voluminösere, sehr regelmässige, farblose und durchsichtige Krystalle, die beim Herausnehmen aus der Flüssigkeit weich sind, aber sowohl an der Luft als unter Wasser, ohne ihre Durchsichtigkeit zu verlieren, hart und brüchig werden. Sie enthalten nicht die geringste Spur von Ammoniak.

Mit anderen Salzbasen bildet der Balsam unlösliche Ver-

bindungen, die durch doppelte Zersetzung erhalten werden können. Sie sind käsig und von Pflasterconsistenz. Ihr Geruch ist dem des Balsams analog; in wasserfreiem Alkohol sind sie wenig auflöslich, aber in Aether, Petroleum und den flüchtigen Oelen lösen sie sich auf. Auch lösen sie sich in dem Balsam auf, wodurch dessen Consistenz vermehrt wird. Mit überschüssiger Base sind diese Verbindungen pulverig, und nach dem Trocknen stellen sie eine cohärente Masse vor. Besonders bemerkenswerth ist die Affinität des Balsams zur Talkerde. 1 Theil *magnesia alba* löst sich in 30 Th. Balsams zu einer durchsichtigen Flüssigkeit auf. Schüttelt man den Copaïvabalsam mit der Lösung eines basischen Metallsalzes, so verbindet er sich mit dem Ueberschuss der Base und das gelöste Salz wird neutral.

Die Angaben in Betreff der Zusammensetzung des Copaïvabalsams weichen ein wenig von einander ab, was wahrscheinlich darin seinen Grund hat, dass der zu den Versuchen angewandte Balsam von verschiedenen Species der Gattung *Copaïfera* gewonnen war. Stoltze hat darin gefunden, 45,59 Th. eines flüchtigen Oels, 52,75 Th. eines gelben und harten Harzes, welches wir Alphaharz nennen wollen, und 1,66 Th. eines braunen und salbenartigen Harzes, welches wir mit dem Namen Betaharz bezeichnen wollen. Nach Gerber besteht der frische Balsam aus 41,00 Th. eines flüchtigen Oels, 51,38 Th. eines gelben, brüchigen Harzes, 2,18 Theilen eines in Petroleum unauflöslichen Harzes, und 5,44 Th. Wasser. Alter Balsam enthält 31,7 Th. des flüchtigen Oels, 53,68 Th. gelben Harzes, 11,15 Th. eines braunen salbenartigen Harzes, und 4,10 Th. Wassers. Nach Durand enthält dieser Balsam ausserdem noch eine fettige Substanz, welche bei der Auflösung des Balsams in einer hinreichenden Menge Alkohols von 0,842 zurückbleibt. Nach diesem Chemiker ist diese fettige Materie in Aether und wasserfreiem Alkohol unlöslich. Nun werde ich zur Beschreibung der Bestandtheile des Copaïvabalsams übergehen.

*1. Flüchtiges Oel.* Dieses lässt sich nur schwierig durch Destillation aus dem Copaïvabalsam trennen. Wenn man den Balsam mit Wasser destillirt, so muss man das destillirte Wasser 6 bis 8 Mal mit dem Rückstande cohobiren, um damit alles Oel überzuführen. Destillirt man den

Balsam für sich, so verflüchtigt sich das Oel erst bei + 260° bis + 275°. Nach Ader kann aber das flüchtige Oel ohne Destillation aus dem Balsam erhalten werden; man schüttelt nämlich 100 Th. Alkohol von 0,836 mit 100 Th. Copaïvabalsams gut durch, setzt diesem Gemische dann 37 ½ Th. kaustischer Kalilauge hinzu, schüttelt stark durch, und verdünnt die Flüssigkeit mit 150 Th. Wassers; dann sondert sich das Oel allmälig ab und kann abgegossen werden.

Nach Durand, welcher dieses Oel durch Destillation des Balsams erhielt, ist es durchsichtig, schwach gelblich gefärbt, von 0,88 spec. Gewicht, und in Alkohol löslich. Dieses Oel scheint keinen Sauerstoff zu enthalten, denn Kalium behält darin seinen Metallglanz. Es löst Caoutchouc, ohne seine Elasticität zu zerstören. Gerber, welcher dieses Oel durch Destillation des Balsams mit Wasser erhielt, beschreibt es folgendermassen: Es ist wasserklar, riecht wie der Balsam, schmeckt anhaltend scharf. Die Dichtigkeit dieses frischen Oels ist = 0,91, sie steigt aber bei der Aufbewahrung desselben in schlecht verschlossenen Flaschen auf 0,96. Bis zu — 30° abgekühlt, fängt es an sich zu trüben, und lässt einige Krystalle fallen, die schwerer als Wasser sind. Es mischt sich in allen Verhältnissen mit wasserfreiem Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Von 90procentigem Alkohol bedarf es 4 Theile, und von schwächerem Alkohol 9 bis 10 Theile zur Auflösung. Auch Gerber führt an, dass sich Kalium darin nicht oxydire. Es verbindet sich mit Chlor und Jod, und wird durch ersteres verdickt, durch letzteres schwarzroth gefärbt. Salpetersäure verwandelt es in ein eigenthümlich riechendes Harz. Essigsäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure bilden damit Verbindungen, die man sowohl wasserfrei, als auch in Wasser aufgelöst erhalten kann. Auch Blanchet hat dieses Oel untersucht. Er erhielt es aus einem schwach gelblichen, klaren Balsam durch Destillation mit Wasser, wobei Oel und Wasser in dem Verhältniss, wie 1 : 32 übergingen, hierauf wurde es einmal rectificirt, und durch Chlorcalcium entwässert. Es war farbenlos, dünnflüssig, von aromatischem, süsslichem Geruch, röthete nicht Lackmus, hatte bei + 22° ein spec. Gewicht von 0,8784, kochte bei + 245°, bedurfte 25 bis 30 Theile Alkohols von 0,85 spec. Gewichts zu seiner Lösung, wurde

von $2^1/_2$ Theilen wasserfreien Alkohols aufgelöst, mischte sich nach allen Verhältnissen mit alkoholfreiem Aether, aber kaum mit der Hälfte seines Gewichts von gewöhnlichem Aether. Auf Kalium war es ohne Wirkung, löste Jod ohne Verpuffung auf, wurde unter Beihülfe von Wärme durch Salpetersäure von 1.32 zersetzt, wobei sich eine harzähnliche Substanz erzeugte, verpuffte aber ohne Wärme mit rother, rauchender Salpetersäure, färbte Schwefelsäure roth, absorbirte Chlorgas mit grosser Heftigkeit, wodurch es sich in einen krystallinischen, anfangs gelben, dann blauen und zuletzt grünen Körper verwandelte. Die Zusammensetzung dieses Oels war der des Terpenthinöls und Citronenöls absolut gleich, es besteht also aus 88,46 Kohlenstoff und 11,54 Wasserstoff.

Dieses Oel verbindet sich mit Chlorwasserstoffsäure. Das von Blanchet zu diesen Versuchen angewandte Oel war durch Destillation des Balsams ohne Wasser erhalten, es schien aber dem mit Wasser destillirten Oele völlig gleich zu sein. Nachdem das Oel durch Chlorcalcium völlig entwässert war, leitete er Chlorwasserstoffsäuregas hinein, welches unter Wärmeentwickelung und Braunfärbung zu einer krystallisirten Verbindung absorbirt wurde. Er liess hierauf das unveränderte Oel von Löschpapier einsaugen, löste die Krystalle in Aether, fällte sie mit Alkohol von 0,85 wieder aus, und wusch den Niederschlag mit demselben Alkohol. Dieser Körper, welchen er chlorwasserstoffsaures Copaïvyl nennt, gleicht im Ansehen dem chlorsauren Kali, besitzt keinen Geruch, löst sich weder in Wasser noch in kaltem Alkohol, aber etwas in warmem Alkohol, schmilzt leicht und erstarrt dann wieder bei $+54^0$, kocht bei $+185^0$, wird dabei aber zerstört und sublimirt nicht. Er wird nicht in kalter rauchender Schwefelsäure verändert, in der Wärme aber davon aufgelöst, wobei Chlorwasserstoffsäuregas weggeht; beim Erkalten krystallisirt dann ein nicht zersetzter Theil wieder aus. Salpetersäure zersetzt ihn erst in der Wärme; aber die Auflösung desselben in Alkohol wird sowohl durch salpetersaures Quecksilberoxydul als Silberoxyd, unter Abscheidung von Chlormetallen, zersetzt. Er gibt bei der Destillation mit Schwefelblei ein ölartiges, nach Knoblauch riechendes Product, welches nicht erhalten wird, wenn man

in das Oel Schwefelwasserstoffgas einleitet. Diese Chlorwasserstoff-Verbindung fand er zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 57,95 | — | 10 | — | 57,94 |
| Wasserstoff | 8,73 | — | 18 | — | 8,50 |
| Chlor | 33,04 | — | 2 | — | 33,56 |

Sie ist also mit chlorwasserstoffsaurem Citronenöl, $= C^{10} H^{16} + H\,Cl$, völlig isomerisch, woraus auch folgt, dass das Copaïvabalsamöl isomerisch mit Citronenöl und, gleich wie dieses, aus zwei Oelen gemischt sein muss, wovon das eine mit Chlorwasserstoff eine flüssige, und das andere eine krystallisirende Verbindung gibt.

2. *Alphaharz*, oder das gelbe Harz, welches erhalten wird, wenn man das Harz, welches nach Abdestilliren des flüchtigen Oels von dem Balsam zurückbleibt, mit kaltem Petroleum behandelt, wobei das braune Betaharz ungelöst zurückbleibt; beim Verdünsten des Petroleums bleibt dann das Alphaharz als eine bernsteingelbe, harte und brüchige Materie zurück, die noch einen schwachen Geruch nach Copaïvabalsam besitzt. Durch Auflösen in Alkohol und freiwilliges Verdunsten der Auflösung erhält man es in Krystallen. Auch kann es ohne Anwendung von Petroleum erhalten werden, wenn das von Oel befreite Harz in Alkohol aufgelöst und die Auflösung krystallisirt wird. Schweitzer's Bereitungsmethode habe ich bereits schon angeführt. Es krystallisirt in sehr regelmässigen Krystallen, die grösstentheils kurze, 8seitige Prismen bilden, mit 4 breiteren und 4 schmäleren Seiten, und zweiflächiger, sehr stumpfer Zuspitzung. Die Krystalle sind farbenlos, die kleinen durchsichtig und die grösseren nur durchscheinend. Sie sind sehr weich. Dieses Alphaharz ist auflöslich in Alkohol, Aether, den fetten und flüchtigen Oelen, so wie auch in Schwefelkohlenstoff. Es gehört zu der Klasse von Harzen, welche mittlere elektronegative Eigenschaften besitzen. Seine Lösung in Alkohol wird durch die Lösungen der essigsauren Salze von Zink, Kupfer, Blei, und des Zinnchlorürs in Alkohol gefällt. Es ist in Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure ein wenig löslich, und wird aus diesen Lösungen durch Wasser gefällt. Salpetersäure übt darauf dieselbe Wirkung aus, wie auf den Balsam selbst. Mit Salzbasen bildet es ähnliche Verbindun-

gen, wie diese mit dem Balsam erzeugen, in welche es als Hauptbestandtheil eingeht. Die Verbindungen, welche es mit den Alkalien bildet, sind weich und salbenartig, und werden gefällt, wenn man zu ihrer Lösung einen Ueberschuss von Alkali setzt. Mit den Erden und Metalloxyden bildet es unauflösliche Verbindungen, die in trockenem Zustand pulverisirbar sind. Die Verbindungen, worin ein Metalloxyd enthalten ist, sind durch dieses gefärbt. Aehnliche Verbindungen erhält man selbst mit den Oxyden von Silber, Platin und Gold. Alle diese Verbindungen sind löslich in Aether, und lösen sich auch mehr oder weniger leicht in Alkohol; der Alkohol trübt oder fällt indessen gewöhnlich die Lösungen in Aether. Mehrere derselben lösen sich in Terpenthinöl auf. Diese Verbindungen kann man auch darstellen, wenn man die Hydrate der Erden oder Metalloxyde mit einer Lösung des Harzes in Alkohol digerirt; sie enthalten dann einen Ueberschuss von Harz und stellen käseartige Niederschläge vor. H. Rose hat dieses Harz analysirt, seine Sättigungscapacität bestimmt und einige seiner Verbindungen mit Basen beschrieben, worüber ich hier folgendes anführen will. Das Harz fand er zusammengesetzt aus:

| | | Atome. |
|---|---|---|
| Kohlenstoff | 79,26 — | 10 |
| Wasserstoff | 10,15 — | 16 |
| Sauerstoff | 10,59 — | 1 |

Dieses ist vollkommen wieder die Zusammensetzung des Camphers, und wenn das Copaïvabalsamöl ebenfalls aus $C^{10}H^{16}$ besteht, so ist es klar, dass das Harz das Oxyd dieses Oels ist. Bei den Versuchen über die Sättigungscapacität fand er, dass das Harz sich in einem solchen Verhältniss mit den Basen verbindet, dass es 4 Mal so viel Sauerstoff enthält als die damit verbundene Base; woraus folgen würde, dass das Atom des Harzes $C^{40}H^{64}O^{4}$ wäre. Aber diese Verbindungen wurden auf die Weise hervorgebracht, dass entweder die Lösung des Harzes in Spiritus mit einer Lösung des Metallsalzes in Spiritus gefällt wurde, oder, wenn dann kein Niederschlag entstand, dass hierauf ein wenig Ammoniak in kleinen Portionen zugesetzt wurde, bis ein hinreichender Niederschlag gebildet worden war. Diese Niederschläge könnten daher vielleicht Quadri-, oder Bi-

Resinate sein, weil kein Umstand darlegt, dass sie die neutralen Verbindungen sind, in welchem Falle das Atomgewicht des Harzes entweder die Hälfte oder ¼ von dem eben angeführten betragen würde, d. h. entweder = 1928,02 oder = 964,01. Zur Ausmittelung dieses Punktes sind besondere Versuche erforderlich, die entscheiden, welches die eigentlich neutrale Verbindung ist.

Das *Kalkerde-Resinat* wird nicht auf die vorhin angeführte Weise erhalten, sondern nur unter Beihülfe von Ammoniak. Der Niederschlag muss während dem Waschen und Trocknen vor Luftzutritt geschützt werden, weil er sonst durch die Kohlensäure der Luft zersetzt wird. Es enthält 8,45 Kalkerde und 91,55 Harz. Das *Bleioxyd-Resinat* fällt ohne Beihülfe von Ammoniak nieder. Der Niederschlag ist krystallinisch, schmilzt wie ein Harz und besteht nach dem Versuche aus 27,42 Bleioxyd und 72,58 Harz (berechnet: 26,56 Bleioxyd und 73,44 Harz). Das *Silberoxyd-Resinat* fällt nicht ohne Zusatz von Ammoniak nieder. Der Niederschlag ist weiss, krystallinisch und behält seine krystallinische Beschaffenheit beim Waschen und Trocknen bei. Er wird vom Lichte geschwärzt, schmilzt in der Wärme wie ein Harz, verbrennt in höherer Temperatur, löst sich sehr schwer in Alkohol, und besteht aus 71,58 Harz und 28,42 Silberoxyd.

*3. Betaharz.* Es ist das gelblich-braune Harz, welches in kaltem Petroleum ungelöst zurückbleibt, und scheint das Product der Verharzung des flüchtigen Oels zu sein, weil alter Balsam davon eine viel grössere Menge enthält, als frischer. Es behält stets seine Salbenconsistenz bei, und löst sich leicht in wasserfreiem Alkohol und Aether. 75procentiger Alkohol und Petroleum lösen es nur in der Wärme auf. In fetten und flüchtigen Oelen ist es sehr leicht auflöslich. Zu Salzbasen scheint es wenig Verwandtschaft zu haben. Mit kaustischem Kali gibt es eine milchige Flüssigkeit, woraus es sich durch Verdünnung und Ruhe wieder abscheidet.

Der Copaïvabalsam hat in der Medicin eine ganz bedeutende Anwendung und wird nicht selten verfälscht. Man versetzte ihn ehemals mit irgend einem fetten Oel, was man durch Behandlung mit Alkohol, welcher das fette Oel ungelöst lässt, leicht entdecken kann. Nachher verfälschte man

ihn mit Ricinusöl, welches sich eben so gut wie der Balsam in Alkohol auflöst. Um dies zu entdecken, hat man folgende Methoden: a) Man schüttelt den Balsam mit einer Auflösung von kaustischem Natron, wobei die Flüssigkeit milchig wird; war aber der Balsam rein, so scheidet er sich nach einigen Stunden unverändert ab, und es bleibt eine unklare Flüssigkeit darunter. War er mit Ricinusöl verfälscht, so bildet sich hierbei eine homogene, mehr oder weniger zusammenhängende oder erstarrte seifenartige Masse. b) Der Balsam wird in einem offenen Gefäss in einer dünnen Schicht 5 bis 6 Stunden lang in Wasser gekocht. Ist dann der zurückbleibende Theil dem Colophon ähnlich und lässt sich in der Kälte mit glasigem Bruch zerbrechen, so ist der Balsam rein, bleibt er weich, so war er mit fettem Oel versetzt. Dieselbe Prüfung kann auch auf eine einfachere Weise ausgeführt werden. Man lässt nämlich einen Tropfen des Balsams auf Papier fallen, und darauf vorsichtig über einer Lampe verdunsten. Es hinterbleibt dann ein durchsichtiger Flecken, der hart ist, wenn der Balsam rein war, der aber seine Weichheit beibehält, und mit einem Rande von in das Papier eingesogenem Oel umgeben ist, wenn er nicht rein war. c) Man tropft auf ein Uhrglas 3 Tropfen Copaïvabalsam und daneben einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure. Im Berührungspunkte wird die Masse gelb, und nach dem Umrühren mit einer Glasröhre safrangelb. Ist der Balsam mit Ricinusöl vermischt, so wird er erst gelb, verliert aber dann die Farbe und sieht wie klarer, weisser Honig aus. Bei längerem Stehen schwärzt sich die Masse in beiden Fällen. d) Man vermischt 3 Volumtheile Copaïvabalsam mit 1 Th. kaustischen Ammoniak von 0,965 oder noch etwas schwächer in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre und schüttelt um. Der reine Balsam löst sick klar auf, der ölhaltige bildet ein milchweisses Liniment. e) Man reibt Copaïvabalsam mit ein wenig Magnesia alba zusammen, die sich darin allmälig zu einer klaren Flüssigkeit auflöst, aus der Säuren die Magnesia mit Aufbrausen ausziehen. Der mit Oel verfälschte Balsam bleibt beständig unklar. — Bisweilen wird der Copaïvabalsam mit Terpenthin vermischt. Dies ist schwerer zu entdecken; er ist aber dann consistenter und riecht beim Erhitzen, z. B. auf einem heissen Eisen, nach Terpenthinöl.

## Meccabalsam (*Balsam. gileadense, Opobalsamum*).

Er wird in Arabien aus *Amyris Gileadensis*, theils durch Einschnitte, theils durch Auskochen erhalten. Der auf erstere Art gewonnene steht bei den Türken in so hohem Werth, dass er fast nur als Geschenk des türkischen Kaisers an Höfe nach Europa kommt. Er ist hellgelb, dünnflüssig und hat einen angenehmen, zwischen dem von Salvey und Citronen stehenden Geruch. Der durch Auskochen erhaltene ist dickflüssiger als Copaïvabalsam, aber dünnflüssiger als Terpenthin. In der Hand gerieben, wird er weiss und seifenartig, und in Wasser getropft, breitet er sich auf die Oberfläche des Wassers aus, und kann vermittelst einer Feder leicht davon abgeschäumt werden. Diese beiden Umstände hält man für Proben des echten Meccabalsams. — In Spiritus ist er, selbst bei Anwendung von Wärme, nicht vollständig auflöslich, sondern es bleibt eine durchsichtige, harzartige, wohlriechende Substanz zurück. Von dieser löst erwärmter Alkohol von 0,815 ²/₃ auf, mit Hinterlassung einer flockigen Materie, die sich in der Wärme in Fäden ziehen lässt. Die warme Auflösung trübt sich beim Erkalten und setzt beim freiwilligen Abdampfen eine durchsichtige, terpenthinartige Masse mit einigen weissen Flocken ab.

Trommsdorff hat einen von St. Petersburg in Blei-Flaschen versendeten Meccabalsam untersucht. Sein spec. Gewicht war $= 0{,}950$ bei einer Temperatur von $+22^\circ$; er besass einen eigenthümlichen Geruch, der an Citronen und Rosmarin erinnert. In Berührung mit Luft verharzte er sich sogleich. Trommsdorff fand ihn zusammengesetzt aus 30,0 Th. flüchtigem Oel, 64,0 Th. hartem Harz, 4,0 Th. klebendem Harz und 0,4 Th. bitterer färbender Substanz (Verlust $= 1{,}16$). Er enthielt keine Benzoësäure. Seine Bestandtheile besassen folgende Eigenschaften:

1. Das *flüchtige Oel*, erhalten durch Destillation des Balsams mit Wasser, ist farbenlos, flüssig, riecht sehr angenehm und schmeckt scharf. Es löst sich in Alkohol, Aether, Petroleum und in den fetten Oelen. Jod löst sich darin ganz ruhig auf. Schwefelsäure löst es auf und färbt sich dabei dunkelroth, und Wasser fällt es aus dieser Lösung in verharztem Zustande. Eben so wird es durch Salpetersäure

verharzt, wobei es einen Geruch nach Moschus annimmt. In concentrirter Essigsäure ist es auflöslich, aber nicht in kaustischen Alkalien. Dieses Oel scheint sich leicht zu verharzen.

2. Das *harte Harz*. Um es zu erhalten, wird das Harz, das nach Abdestilliren des flüchtigen Oels mit Wasser von dem Balsam zurückbleibt, mit starkem und warmem Alkohol behandelt; dabei bleibt das weiche Harz zurück, während sich das harte Harz auflöst. Es ist honiggelb, durchsichtig, brüchig, und leicht zu pulverisiren. Sein spec. Gewicht ist = 1,333. Bei + 44° wird es so weich wie Terpenthin, und bei + 91° ist es völlig geschmolzen. Alkohol und Aether lösen es in der Kälte schwierig, in der Wärme aber sehr leicht auf. Eben so löst es sich in fetten und flüchtigen Oelen auf. Schwefelsäure löst es mit dunkelrother Farbe auf, und Wasser fällt es aus dieser Lösung wieder aus. Salpetersäure von 1,25 hat wenig Wirkung darauf, concentrirte Salpetersäure zersetzt es aber und bildet damit Oxalsäure und eine gelbe, salbenartige Materie. Die Alkalien verbinden sich, nach Trommsdorff, nicht damit. Die Versuche dieses Chemikers lassen aber vermuthen, dass das Harz sich mit den Alkalien verbindet, und dass die Verbindung auf der Oberfläche der stark alkalischen Flüssigkeit ungelöst bleibt.

3. Das *weiche Harz* ist braun und sehr klebend, kann aber allmälig ausgetrocknet werden. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack, erweicht nach dem Austrocknen bei + 100° und schmilzt hierauf bei + 112°. In wasserfreiem und wasserhaltigem Alkohol ist es unauflöslich, löst sich aber in fetten und flüchtigen Oelen auf. Schwefelsäure löst es gar nicht auf. Salpetersäure bläht es auf, macht es zerreiblich und hellgelb. Die Alkalien greifen es nicht an.

Bonastre hat eine Untersuchung mit einem frischen Meccabalsam angestellt, zur Vergleichung mit einem alten, der in den ägyptischen Gräbern verwahrt worden war, und welchen der berühmte Champollion von dort mitgebracht hatte. Im frischen Balsam fand er 10 Procent flüchtiges Oel, farblos und klar, von einem angenehmen, aber etwas terpenthinartigen Geruch, von scharfem, kühlendem, nicht im Geringsten bitteren Geschmack, 0,876 spec. Gewicht, löslich in 12 Theilen kalten Alkohols, nicht bei — 12° erstarrend

mit Schwefelsäure roth werdend, mit Alkalien nicht verbindbar; ferner 4 Procent eines in Alkohol und Wasser löslichen braunen Extracts von besonderer Bitterkeit, 70 Procent eines in Alkohol löslichen sauren Harzes, welches nicht hart erhalten werden konnte, sondern klebrig blieb, 12 Procent eines weissgrauen steifen Harzes, welches in der Wärme erweicht und nicht hart und pulverförmig zu erhalten ist, nicht löslich in kaltem, wenig in kochendem Alkohol, aber leicht löslich in Aether; 3 Procent eines unbestimmt sauren Körpers, und 1 Procent fremder Einmengung. — Für den Fall man Verdacht hat, für Meccabalsam Canadischen Balsam bekommen zu haben, gibt Bonastre den Unterschied an, dass das nach Abdestillation des Oels von Canadischem Balsam zurückbleibende Harz trocken und pulverförmig erhalten werden kann, und zwar sowohl der in kaltem Alkohol lösliche, als der darin weniger lösliche Theil, was mit dem Meccabalsam nicht der Fall ist. Der aus Aegypten mitgebrachte antike Balsam war in einer thönernen, enghalsigen Flasche von gewöhnlicher, antik-ägyptischer Töpferwaare enthalten, die mit einem aus feinerem Leinen dicht zusammen gewundenen, und ausserdem mit einem blaurandigen Zeug überbundenen Pfropf verschlossen war. Der Balsam war zu consistent, um ausfliessen zu können, was erst beim Erwärmen bis zu $+25^0$ bis $30^0$ erfolgte. Er war braun, klar und enthielt weisse, krystallinische Körnchen. Er roch in der Wärme angenehm, kalt war er geruchlos; bei der Destillation gab er kein flüchtiges Oel und enthielt ziemlich viel freie Essigsäure. Das Harz darin war weich und hinterliess mit kaltem Alkohol viel weniger ungelöst, als der frische Balsam. Der weisse krystallinische Körper zeigte in seinem Verhalten viel Aehnlichkeit mit dem krystallinischen, harzartigen Körper, welcher sich in den Harzen des *Genus Amyris* findet.

Der Meccabalsam wurde ehemals in der Heilkunde benutzt. Bei den Türken steht er als innerlich stärkendes Heilmittel in grossem Ansehen.

## Perubalsam.

Aus *Myroxylon peruiferum* in Peru, Mexico etc. Es gibt zweierlei Sorten; die eine wird durch freiwilliges Ausfliessen nach gemachten Einschnitten gewonnen. Diese ist

farblos, in's Gelbe ziehend, riecht angenehm wie Storax und Benzoë, und hat einen scharfen Geschmack. Er enthält, ausser Harz und flüchtigem Oel, auch Benzoësäure. Von Alkohol wird er vollkommen aufgelöst, aber Aether lässt eine weisse Substanz ungelöst. In der Luft färbt er sich allmälig, wird rothbraun und erhärtet, so dass er sich pulvern lässt, behält aber noch viel von seinem Geruch. In diesem Zustand kommt er, wiewohl selten, in Kürbisschalen im Handel vor, und enthält dann 88 Proc. Harz, 12 Proc. Benzoësäure und eine Spur von flüchtigem Oel.

Die gewöhnliche Sorte wird durch Auskochen der Zweige und der Rinde des Baumes gewonnen. Dieser kommt allgemein im Handel unter dem Namen *Balsamum peruvianum nigrum* vor. Er ist dunkelbraun, durchscheinend, von der Consistenz des Honigs, riecht vanilleartig und hat 1,15 spec. Gewicht. Er erhärtet nicht in der Luft, wie der vorhergehende. In einem Destillationsgefäss erhitzt, kommt er bei 287° in's Kochen, wobei sich zuerst ein Theil seines Oels entwickelt, dann aber fängt er bald sich zu zersetzen an, die Temperatur steigt allmälig über +325°, und der Balsam zersetzt sich gänzlich. An das damit digerirte Wasser gibt er Benzoësäure ab. In wasserfreiem Alkohol löst er sich in allen Verhältnissen auf, aber von Alkohol von 0,833 bedarf er 5 Th., und die Auflösung wird nicht klar. Aether lässt eine bräunliche, schmierige Masse unaufgelöst zurück, während er das flüchtige Oel, die Benzoësäure und einen Theil des Harzes aufnimmt. Von Terpenthinöl werden mit Hülfe der Wärme 0,51 vom Balsam aufgelöst; die Auflösung ist braun. Das Unaufgelöste theilt sich in zwei Schichten, von welchen die eine als ein syrupdickes Liquidum obenauf schwimmt, und die andere als eine Art körniger und schwarzbrauner Masse zu Boden liegen bleibt. Mandelöl löst die Hälfte vom Gewicht des Balsams auf, ohne seine Farbe zu verändern oder Geruch anzunehmen. Der unaufgelöste Theil ist eine dunkelbraune, schmierige Substanz.

Schwefelsäure vermischt sich in der Kälte damit zu einem rothbraunen, dicken Magma. Salpetersäure zersetzt ihn mit Entwickelung von Gas und dem Geruch von Blausäure. Durch fortgesetzte Einwirkung bildet er mit beiden Säuren künstlichen Gerbstoff. Mit einer Auflösung von Kalihydrat

digerirt, verbindet sich das Harz mit dem Kali, und man erhält ein Gemenge von zwei Flüssigkeiten, von denen die obere das flüchtige Oel des Balsams enthält und hell braungelb ist, und die untere eine in Wasser aufgelöste Verbindung des Alkali's mit Harz und Benzoësäure ist. Nach Stoltze ist der schwarze Perubalsam zusammengesetzt aus 69,0 Th. eines eigenthümlichen Oels, 20,7 Th. eines in Alkohol sehr löslichen Harzes, 2,4 Th. eines in Alkohol wenig löslichen Harzes, 6,4 Th. Benzoësäure, 0,6 Th. einer extractartigen Materie, und 0,9 Th. Feuchtigkeit. Diese Bestandtheile besitzen nach Stoltze folgende Eigenschaften:

1. Das *Oel* ist von eigenthümlicher Beschaffenheit und viel weniger flüchtig, als andere flüchtige Oele. Auch kann es aus dem Balsam weder durch Destillation desselben für sich, noch durch Destillation mit Wasser erhalten werden. Ausser der bereits erwähnten Scheidungsmethode kann man die folgende, von Stoltze vorgeschlagene anwenden: Man mischt 1 Theil Perubalsam genau mit 12 Theilen reinen und warmen Baumöls, wobei die grösste Portion des Harzes ungelöst zurückbleibt. Die ölige Flüssigkeit wird filtrirt, und mit Alkohol behandelt, welcher daraus das Oel und die Benzoësäure des Balsams auszieht. Hierauf wird die Benzoësäure mit kohlensaurem Kali gesättigt, der Lösung Wasser zugemischt, und der Alkohol daraus abgedunstet. Das Oel fällt dann in der wässrigen Lösung des benzoësauren Kali's zu Boden. Man wäscht es mit Wasser, löst es in der Kälte in 6 Theilen 70procentigen Alkohols, welcher ein wenig Oleïn von dem Baumöl ungelöst zurücklässt, und dunstet den Alkohol wieder weg. Das so erhaltene Oel ist durchsichtig, gelblichbraun, riecht und schmeckt eigenthümlich balsamisch, verflüchtigt sich nicht an der Luft, und macht Fettflecke auf Papier. Sein spec. Gewicht ist = 1,084. Mit Wasser kann es nicht destillirt werden, und destillirt man es für sich, so geräth es bei + 125° in's Kochen, aber dieser Kochpunkt erhöht sich allmälig während der ganzen Destillation. In der Retorte bleibt eine voluminöse Kohle zurück; das destillirte Oel ist hellgelb, sehr flüssig, ein wenig schwerer als Wasser, riecht ranzig, aber keineswegs brenzlich. Es löst sich leicht in 75proc. Alkohol, so wie auch in warmer kaustischer Kalilauge. Das nicht destillirte Oel brennt nur mit

Hülfe eines Dochts. Im Wasser ist es unlöslich, mit wasserfreiem Alkohol mischt es sich nach allen Verhältnissen, erfordert aber sein vierfaches Gewicht von 75proc. Alkohol zur Auflösung. Es mischt sich mit Aether, Terpenthinöl und Baumöl. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt es eine Auflösung, woraus es durch Wasser wieder gefällt wird. Erhitzt man die saure Lösung, so verwandelt sich darin das Oel in eine extractartige Materie, welche durch Wasser nicht gefällt wird. Salpetersäure greift es langsam an, und scheint es allmälig in eine den fetten Säuren analoge Säure zu verwandeln, die eine besondere Untersuchung verdient. Essigsäure löst eine kleine Menge dieses Oels auf, welche durch Wasser wieder ausgefällt wird. Es verbindet sich mit kaustischem Kali. Mit einer gleichen Menge kaustischer Kalilauge vermischt, verwandelt es sich in eine feste Masse; fügt man dann mehr Kalilauge hinzu, so wird die Masse flüssiger, und eine nicht aufgelöste Menge des Oels begibt sich auf die Oberfläche der Flüssigkeit. Wendet man einen Ueberschuss von Oel an, und unterstützt die Vereinigung durch Wärme, so wird das Kali durch das Oel völlig neutralisirt. Säuren zersetzen die Verbindung, das dabei sich ausscheidende Oel ist aber beträchtlich verändert.

2. Das *auflösliche Harz* fällt nieder, wenn der Balsam mit Baumöl vermischt wird. Stoltze schreibt vor, 1 Theil des Balsams sehr wohl mit 6 Theilen 75proc. Alkohols zu schütteln, wobei das wenig lösliche Harz zurückbleibt, dann die Lösung in Alkohol zu verdunsten, den Rückstand mit 12 Th. warmen Baumöls zu vermischen, worin sich die Benzoësäure und das Oel auflösen, und das Harz ungelöst bleibt, was auf's Neue mit Baumöl behandelt wird. Darauf löst man es in 70proc. Alkohol, und, ist in der Auflösung ein wenig Benzoësäure enthalten, so neutralisirt man diese darin so genau wie möglich mit kohlensaurem Kali; dann wird der Lösung warmes Wasser zugesetzt und der Alkohol daraus abgedunstet. Das Harz bleibt dann rein zurück, und es reicht hin, dasselbe in gelinder Hitze zu schmelzen, um es vom zurückbleibenden Wasser zu befreien. Das so erhaltene Harz ist dunkelbraun, geruch- und geschmacklos, schmilzt über $+100^{\circ}$, ist unlöslich in Wasser, in alkoholfreiem Aether, so wie in kaltem Terpenthinöl und Baumöl; dagegen ist es

in Alkohol, besonders 70procentigen, sehr auflöslich. Wasser macht die Lösuug milchig, aber es ist schwer, alles Harz dadurch auszufällen. Schwefelsäure, Salpetersäure und Essigsäure lösen es leicht auf, Wasser fällt es aber wieder aus diesen Lösungen. Es ist sehr auflöslich in kaustischen Alkalïen; durch Ueberschuss von Alkali wird die Verbindung von der Flüssigkeit getrennt. Seine Lösung in Alkohol färbt die Lösung von Eisenchlorür grün, und bewirkt in einer Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Alkohol einen graubräunlichen Niederschlag, der in Essigsäure auflöslich ist. Die Lösung des Harzes in Alkohol trübt auch die Leimsolution.

3. Das *wenig lösliche Harz* ist schwärzlich braun, sehr zerreiblich, geruch- und geschmacklos. In gelinder Wärme schmilzt es, und verbreitet einen Geruch nach Benzoë. In kochendem, wasserfreien Alkohol ist es auflöslich, aber die Lösung trübt sich wieder beim Erkalten. In Aether, Terpenthinöl und Baumöl ist es nicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure löst es auf, Salpetersäure zersetzt es, und Essigsäure ist, wenigstens in der Kälte, ohne Wirkung darauf. In der Wärme vereinigt es sich mit kaustischen Alkalien, und Säuren scheiden es in seinem ursprünglichen Zustand wieder daraus ab. Die Lösung dieses Harzes in wasserfreiem Alkohol wird durch eine Lösung des essigsauren Bleioxyds in Alkohol gefällt, und Essigsäure löst den Niederschlag auf.

Der Perubalsam wird in der Medicin gebraucht und bisweilen mit Terpenthin, bisweilen mit Copaïvabalsam verfälscht. Den Terpenthin entdeckt man am Geruch beim starken Erhitzen.

## Flüssiger Storax (*Storax liquida*).

Es gibt zwei Arten davon. Der eine fliesst nach Einschnitten aus dem in den südlichen Theilen von Nordamerika wachsenden *Liquidambar Styraciflua*, und der andere aus *Altingia excelsa*, in Cochinchina, auf Java und anderen Gegenden in Ostindien, aus. — Der westindische ist frisch rothgelb und wird mit der Zeit rothbraun, fast schwarz; er hat einen vorzüglich angenehmen vanille- und ambraähnlichen Geruch und einen wärmenden gewürzhaften Geschmack.

Er hat die Consistenz von venetianischem Terpenthin, und ist gewöhnlich mit dem Pulver von der Rinde des Baumes vermischt. Er enthält Benzoësäure. Mit der Zeit wird er hart, so dass er sich pulvern lässt. Er ist lange Zeit fast gar nicht in dem europäischen Handel vorgekommen, kömmt aber seit kurzem wieder vor unter dem Namen *Baume de Copalme*. Ein ganz frischer *Storax liquida* ist unter diesem Namen von Bonastre analysirt worden, von welchem die folgenden Angaben entlehnt sind. Dieser Balsam hat eine eigene gelbe Farbe, eine ölige Consistenz, ist klar, wird aber gegen den Gefrierpunkt unklar, und ist bei 0° dick und undurchsichtig. Er riecht stark nach Storax liquida, schmeckt scharf, stechend, aromatisch. Sein spec. Gewicht ist von dem des Wassers wenig abweichend; lässt man ihn darauf sich ausbreiten, so schwimmt er darauf, lässt man ihn in Tropfen hineinfallen, so sinken diese unter. Alkohol von 0,855 löst nur ⅔ davon auf, und hinterlässt eine weisse krystallinische Masse. Aether löst ihn in allen Verhältnissen, die Lösung ist aber nicht völlig durchsichtig.

Bei der Destillation mit Wasser gibt dieser Balsam ein *flüchtiges Oel*, welches 0,07 davon ausmacht, aber eine lange fortgesetzte Destillation erfordert. Für 7 Grm. Oel mussten 5 Litres Wasser überdestillirt werden. Dieses Oel ist farbenlos und durchsichtig, besitzt den eigenen Geruch des Storax liquida, und schmeckt scharf, brennend, und unangenehm. Es ist wenig löslich in Wasser, von Alkohol von 0,855 braucht es 3 Theile. In Aether ist es in allen Verhältnissen löslich, aber unklar. Es erstarrt bei 0°; beim langsamen Erwärmen bis zu + 3° bis + 4° bleibt ein Theil krystallisirt übrig, der ein eignes Stearopten ausmacht. Bonastre trennte beide Theile folgendermaassen: das Oel wurde in einer Retorte mit einer schwachen Lauge von kaustischem Kali vermischt, und destillirt, wobei das Elaeopten mit dem Wasser überging, das Stearopten aber, mit Kali verbunden, in der Flüssigkeit aufgelöst blieb, woraus es nach beendigter Destillation durch Salzsäure gefällt wurde, und so ein schneeweisses, geruch- und geschmackloses Pulver darstellte. Seine Menge ist gering. Das überdestillirte Elaeopten hatte seinen Geruch und Geschmack behalten, und bestand nach

einer Analyse von Henry d. J. aus 89,25 Kohlenstoff, 10,46 Wasserstoff und 0,29 Sauerstoff.

Das destillirte Wasser, womit das Oel übergegangen ist, enthält, ausser ein wenig Elaeopten, noch eine Portion Stearopten aufgelöst, welches 0,111 vom Gewicht des Balsams betrug. Durch Schütteln mit Aether konnte es aus der Flüssigkeit ausgezogen werden, und blieb nach dessen Verdunstung als eine talgartige, grauliche Materie zurück. Es wurde nicht untersucht, ob dieselbe von gleicher Natur war mit dem von Alkali aus dem Oel aufgelösten Stearopten.

Das Wasser, welches mit dem Harz des Balsams in dem Destillationsgefäss zurückbleibt, enthält zwei Substanzen aufgelöst, von denen die eine beim Abdampfen krystallisirte, und die andere nach Abscheidung der Krystalle zurückblieb und durch Eintrocknen der Flüssigkeit erhalten wurde. Diese war eine gelbe, extractartige Materie und betrug 0,02 vom Gewicht des Balsams. Die krystallisirte Substanz wurde durch wiederholte Krystallisationen farblos, besonders bei Behandlung der Lösung mit ein wenig thierischer Kohle. Sie ist im kalten Wasser schwer auflöslich, leichter löslich in kochendem, und krystallisirt beim Erkalten in vierseitigen Prismen. Im reinen Zustande ist sie farbenlos, reagirt nicht sauer, und riecht und schmeckt nach *Anthoxantum odoratum*. In Alkohol leicht löslich, mehr in kochendem als in kaltem, und daraus krystallisirend. Ob diese Substanz schmelzbar oder flüchtig, ob sie vielleicht nur noch nicht verflüchtigtes Stearopten sei, ist nicht angegeben. Ihre Menge betrug 0,053 vom Gewicht des Balsams.

Das im Destillirgefässe abgeschiedene Harz war noch weich, und wurde durch erneuerte Destillation nicht hart; durch Alkohol von 0,855 wurde es in zwei Theile geschieden, von denen der eine unlösliches, krystallinisches Styracin war, der andere dagegen löslich. Der lösliche Theil gab beim Verdunsten des Alkohols ein weiches, an den Fingern klebendes Harz, welches Bonastre *Oleo-Resine* nennt, vermuthlich weil er es für ein Gemenge von Harzen mit Fett hält. Zu wiederholten Malen mit Kalkmilch digerirt, wurde daraus 0,01 vom Gewicht des Balsams Benzoësäure erhalten. Das weiche Harz betrug 0,49, das Styracin 0,24. Das Styracin ist in Wasser völlig unlöslich. Kalter Alkohol

löst sehr wenig davon auf, kochender viel. Beim Erkalten krystallisirt es in vierseitigen Prismen, die nach Vanille riechen; aber geschmacklos sind. Sie haben Wachsconsistenz und schmelzen unter $+100^0$. Sie reagiren nicht auf Pflanzenfarben und bestehen nach einer Analyse von Henry d. J. aus 76,273 Kohlenstoff, 5,563 Wasserstoff und 18,224 Sauerstoff.

Ein wichtiges Resultat dieser Untersuchung ist, dass dieser frische Balsam so wenig Benzoësäure enthält, während er in seinem gewöhnlichen, veralteten Zustand so reich daran ist. Es scheint daraus hervorzugehen, dass die Benzoësäure sich darin allmälig auf Kosten der Luft bilde. Bonastre liess das destillirte gemischte Oel einen Monat lang über Quecksilber in Sauerstoffgas, ohne dass aber Sauerstoff absorbirt und ohne dass Benzoësäure gebildet wurde. — Der ostindische Storax riecht nicht so gut, ist graugrün oder aschgrau, riecht stark, aber unangenehm nach Vanille und hat einen bitteren, scharfen Geschmack. Bonastre beobachtete in einer lange aufbewahrten Storax-Tinctur die Absetzung eines krystallisirten Körpers, den er für Styracin hält. — Der Storax wird in der Medicin gebraucht, ist aber recht oft ein verfälschtes Gemenge.

## Tolubalsam.

Er wird durch Einschnitte aus der in Honduras in Nordamerika wachsenden *Toluifera Balsamum* gewonnen. Anfangs ist er dünn, hellgelb, riecht angenehm und durchdringend nach Citronen und Jasmin, schmeckt süsslich, gewürzhaft und wärmend. Er färbt sich nach und nach rothgelb, bekommt grössere Consistenz und erhärtet endlich so, dass er sich pulvern lässt. Er kommt in Kürbisschalen zu uns, hat dann eine gelbrothe Farbe, lässt sich in Fäden ziehen und hat noch grossentheils seinen Geruch. Er enthält, ausser Harz und flüchtigem Oel, Benzoësäure, und ist ohne Rückstand in Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen auflöslich. Von fetten Oelen wird er unvollständig aufgelöst. Zu Schwefelsäure und Salpetersäure verhält er sich wie Perubalsam. Von kaustischen Alkalien wird er aufgelöst, wobei sich sein Ge-

ruch verändert, so dass die mit Balsam gesättigte Auflösung nach Gewürznelken riecht.

## Terpenthin.

Terpenthin wird das aus mehreren Pinusarten ausfliessende flüssige Harz genannt. Er ist, von den verschiedenen Species, auch von ungleichen äusseren Verhältnissen, aber immer besteht er aus Harz und Terpenthinöl.

*a) Gemeiner Terpenthin (Tereb. communis)*, wird nach gemachten Einschnitten von der Tanne, (*Pinus sylvestris*), und Fichte (*Pinus Abies*) gewonnen. Er ist dickflüssig, zähe, unklar, graugelb, schmeckt bitter, brennend, und hat nur unbedeutenden Geruch.

Zufolge der vortrefflichen Arbeiten von Unverdorben ist der gewöhnliche Terpenthin zusammengesetzt aus einem flüchtigen Oel und 2 Harzen, welche Unverdorben Pininsäure und Sylvinsäure nennt, und wovon wir das erste Alphaharz und das zweite Betaharz nennen wollen. Die relativen Mengen dieser beiden Harze variiren selbst in verschiedenen Portionen des Terpenthins, welcher von ein und demselben Baume kommt. Die Menge des flüchtigen Oels variirt von 5 bis 25 Procent vom Gewicht des Terpenthins. Um diese beiden Harze von einander zu trennen, verfährt Unverdorben folgendermaassen: Er destillirt das weiche Harz mit Wasser, um alles flüchtige Oel abzuscheiden, trocknet den Rückstand wohl aus, zerreibt ihn zu Pulver, und erschöpft dieses mit 72 procentigem Alkohol. Der Alkohol löst das Alphaharz und lässt das Betaharz zurück. Der Alkohol löst aber gleichzeitig eine kleine Menge eines indifferenten Harzes auf, welches wir Gammaharz nennen wollen. Die Lösung in Alkohol vermischt man dann mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd in Alkohol, so lange sich dadurch noch ein Niederschlag bildet. Dieser Niederschlag ist das Alpharesinat des Kupfers. Durch Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit und Behandeln des Rückstandes mit Wasser erhält man das indifferente Harz.

*1. Alphaharz.* Man löst das Kupferresinat in Alkohol, vermischt die Lösung mit ein wenig Chlorwasserstoffsäure, fällt dann daraus das Harz mit Wasser, lässt es mehrere

Male mit Wasser auskochen, und trocknet es. Das gefällte Harz enthält anfänglich chemisch gebundenen Alkohol, und ist in diesem Zustand weich; aber dieser Alkohol entweicht daraus beim Behandeln mit heissem Wasser und bei dem Austrocknen. Das Alphaharz, welches aus Terpenthin, der vorher durch Destillation mit Wasser nicht von seinem Oel befreit worden ist, erhalten wird, ist farbenlos. Nach dem Schmelzen gleicht es in allen seinen äusseren Eigenschaften dem, gewöhnlich *Colophonium* genannten Harze. Die Wärme bewirkt darin eine chemische Veränderung, welche bis zu einem gewissen Grad selbst hervorgebracht wird, wenn man den Terpenthin zur Befreiung von Oel mit Wasser kochen lässt. In Folge dieser Veränderung nimmt dieses Harz eine dunklere Farbe an, und es bildet sich darin ein elektronegativeres, braunes Harz aus, welches den charakteristischen Bestandtheil des Colophoniums, wovon wir weiter unten reden werden, ausmacht. Das Alphaharz löst sich nach allen Verhältnissen in Alkohol, Aether, Terpenthinöl und Petroleum, und diese Lösungen röthen das Lackmus. Das gepulverte Harz reagirt dagegen nicht auf feuchtes Lackmuspapier, selbst nicht, wenn es Wasser gebunden enthält. Ueberlässt man eine Lösung des Alphaharzes in Alkohol dem Einfluss der Luft einige Tage lang, so verändert es sich darin, und verwandelt sich in ein elektronegativeres Harz, welches sich nicht in Terpenthinöl und Petroleum auflöst, und dessen übrige Eigenschaften noch unbekannt sind. Dieses Harz ist von Blanchet und Sell, so wie auch von Liebig mit folgendem Resultat analysirt worden:

| | Bl. und Sell. | | Atome. | | Liebig. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 79,27 | — | 10 | — | 79,74 | — | 10 | — | 79,79 |
| Wasserstoff | 10,15 | — | 16 | — | 9,82 | — | 15 | — | 9,77 |
| Sauerstoff | 10,58 | — | 1 | — | 10,44 | — | 1 | — | 10,44 |

Diese beiden Analysen weichen um 1 Atom Wasserstoff von einander ab. Ist das erstere Resultat das richtigere, so wird das Harz aus Terpenthinöl durch Aufnahme von zwei Atomen Sauerstoff auf 1 Atom $C^{20} H^{32}$ gebildet. Ist das letztere aber das richtigere, so werden 3 Atome Sauerstoff dabei verbraucht, wovon 1 Atom mit 2 Atomen Wasserstoff des Oels Wasser bildet. Das letztere scheint am wahrscheinlichsten zu sein. Rose fand, dass auch dieses Harz unter

denselben

denselben Umständen, wie das Copaïvabalsamharz, Resinate bildet, worin der Sauerstoff des Harzes 4 Mal so gross ist, wie der in der Base, in welchem Falle das Atomgewicht = 3831,68 wäre; im Fall die analysirten Resinate aber Biresinate sind, so ist das Atomgewicht nur = 1915,934.

Unverdorben hat mit vieler Sorgfalt die Verbindungen studirt, welche das Alphaharz mit den Salzbasen bildet. Um die Resinate mit alkalischer Base mit Harz gesättigt zu erhalten, lässt man eine Lösung des Alphaharzes in Aether mit dem kohlensauren Alkali digeriren; dann wird die Kohlensäure ausgetrieben, das alkalische Resinat löst sich in dem Aether auf, und bleibt nach dessen Verdunstung zurück. Mit Ausnahme von *Magnesia alba*, werden die kohlensauren Erden nicht unter denselben Umständen zersetzt. Aber das Harz treibt die mit den Erden verbundene Kohlensäure aus, sowohl durch Kochen seiner Lösung in Terpenthinöl mit den kohlensauren Erden, als auch durch Vermischung dieser mit dem geschmolzenen Harze. Der grösste Theil der Alpharesinate löst sich sowohl in dem geschmolzenen Alphaharze, als auch in der Lösung dieses in Alkohol auf, selbst wenn die Verbindung in reinem Alkohol nicht auflöslich ist; und diese beiden Umstände scheinen auf die Existenz von Verbindungen, die den sauren Salzen analog sind, hinzudeuten. Die Resinate mit Erden oder Metalloxyden zur Base kann man durch doppelte Zersetzung mit Hülfe der wässerigen Lösungen erhalten; nur muss man die Lösung des erdigen oder metallischen Salzes tropfenweise zu dem des alkalischen Resinats setzen, denn verfährt man umgekehrt, so schlägt sich gleichzeitig mit dem Resinate ein basisches Metallsalz nieder. Vermischt man die Lösung der Erd- und Metallsalze in Alkohol mit der Lösung des Alphaharzes in Alkohol, so fallen die Resinate nieder, welche das Oxyd oder die Erde des zugesetzten Salzes zur Base haben. Hieraus könnte man schliessen, dass dieses Harz die Eigenschaften einer Säure im hohen Grade besitze, dem aber ist nicht so, und es gehört im Gegentheil zur Klasse der Harze von mittleren elektronegativen Eigenschaften. Seine Verbindung mit Ammoniak wird eben sowohl durch Erhitzen, als auch durch Aussetzen an die Luft völlig zersetzt.

Das *Kaliresinat*, welches mit Hülfe von Aether bereitet

worden, ist fast farblos, und gleicht im äussern Ansehen einem Harze. Wasser löst es nach allen Verhältnissen auf, und es fällt aus dieser Lösung wieder nieder, wenn man sie mit kaustischem oder kohlensaurem Kali, oder mit irgend einem andern Salze, welches ein Alkali zur Base hat, wie z. B. mit schwefelsaurem Natron, essigsaurem Natron, mit Chlornatrium u. s. w., vermischt. Hierbei fällt es als eine klebende Masse nieder, welche Wasser gebunden enthält. Die wässrige Lösung dieses Kaliresinats zersetzt sich, wenn man sie einige Zeit in Berührung mit Luft setzt, und sie enthält dann dasselbe Harz, welches sich erzeugt, wenn man die Lösung des Alphaharzes in Alkohol der Luft aussetzt. Das Kaliresinat verändert sich nicht, wenn es sich in Aether oder Alkohol aufgelöst befindet, aber es ist unlöslich in Terpenthinöl und Baumöl. Digerirt man eine concentrirte Lösung des Kaliresinats in Wasser mit dem Harz, so löst sich dieses auf und es bildet sich darin eine Verbindung mit Ueberschuss an Harz. Verdünnt man dann die Lösung, so fällt die grössere Portion dieses Ueberschusses wieder nieder. Das *Natronresinat* ist noch nicht untersucht worden.

Das *Ammoniakresinat* wird erhalten, wenn man das Harz in der Wärme in einem Ueberschuss von Ammoniak auflöst; die neutrale Verbindung setzt sich dann beim Erkalten aus der Lösung ab, in Gestalt einer schleimigen Masse. Das Ammoniakresinat verliert, wie bereits schon erwähnt worden ist, sein Ammoniak sowohl an der Luft, wie auch beim Erhitzen mit Wasser. Setzt man diese Verbindung in ihrem noch schleimigen Zustande der Berührung der Luft aus, so verwandelt sich darin das Alphaharz viel schneller, als auf irgend eine andere Weise, in das bereits erwähnte elektronegativere Harz, welches in Petroleum unlöslich ist, und dieses neue Harz giebt das Ammoniak nicht ab.

Die Resinate mit erdiger und metallischer Base sind im Wasser unauflöslich. Die Resinate der *Erden*, so wie die von *Zinkoxyd* und *Manganoxydul*, welche mit Hülfe von Kaliresinat gefällt worden sind, sind weiss und pulverig, selbst bei einer Temperatur von + 100°. Sie sind unlöslich in Alkohol, aber leicht löslich in Aether, Terpenthinöl und Baumöl. Das Resinat von *Eisenoxydul* ist auch weiss und pulverig, aber es schwärzt sich in Berührung mit der Luft. Das Re-

sinat von *Eisenoxyd* ist ein gelbes Pulver, und seine Lösung in Aether ist hellbraun. Wird es mit 65procentigem Alkohol digerirt, so verbindet es sich mit einer gewissen Portion von diesem, und nimmt ein theerartiges Ansehn an, löst sich aber nicht auf. In Terpenthinöl löst es sich auf, die Auflösung ist braun, färbt sich aber schwarz, wenn man sie erhitzt, weil das Eisenoxyd sich darin in Eisenoxydoxydul verwandelt. Das Resinat von *Kobaltoxyd* ist blau, backt bei + 100° zusammen, und löst sich in Aether mit blauer Farbe auf. Das Resinat von *Nickeloxyd* ist grün; Alkohol macht es klebend, ohne es aufzulösen; dagegen löst es sich in Aether und Terpenthinöl mit grüner Farbe. Kocht man seine Lösung in Terpenthinöl, so färbt sie sich braun, und wasserfreier Alkohol fällt aus der braunen Flüssigkeit ein harziges Magma, welches eine Verbindung des Nickeloxyds mit einem veränderten Harz ist. Dieses Harz kann isolirt werden, wozu es hinreicht, die Lösung des Magma's in Alkohol mit Schwefelsäure zu mischen, und dann das Harz durch Wasser auszufällen. Dieses Harz ist dunkelbraun; seine chemischen Eigenschaften sind aber nicht studirt worden. Das Resinat von *Kupferoxyd* ist ein grünes Pulver, welches in Alkohol wenig löslich ist, und welches sich in eine klebende Masse verwandelt, wenn man es mit verdünntem Alkohol mischt. Der Aether und die Oele lösen es mit schöner grüner Farbe auf. Durch Schmelzen wird es dunkelgrün und durchsichtig; setzt man es aber einer höheren Temperatur aus, so verwandelt es sich in ein Resinat von Kupferoxydul, dessen Harz aber eine Veränderung erlitten hat. Aus der Lösung des Kupferoxydresinats in Aether fällen Zink und Eisen das Kupfer in metallischem Zustande, ganz so, wie es mit Zink und Eisen in der Lösung irgend eines andern Kupferoxydsalzes geschieht. Um das Resinat von *Kupferoxydul* zu erhalten, schmelzt man das Harz mit essigsaurem oder kohlensaurem Kupferoxyd. Anfänglich ist das Resinat grün, wird aber nachher braun und durchsichtig. Man entfernt es vom Feuer, zerreibt es zu einem Pulver, behandelt es dann mit Alkohol, welcher einen Ueberschuss von Harz auflöst, und das Kupferoxydulresinat als ein braunes Pulver zurücklässt, welches an der Luft nicht grün wird. In Aether ist es wenig löslich; bleibt das Gemisch

aber lange Zeit in Berührung mit Luft, so erhält man eine Auflösung, woraus Alkohol ein grünes klebendes Magma fällt, welches ein Gemisch ist von Kupferoxyd- und Kupferoxydul-Resinat. Das Kupferoxydulresinat löst sich in Terpenthinöl mit gelblicher Farbe auf. Es ist zweifelhaft, ob das Harz von diesem Resinat das Alphaharz ist, in Betracht, dass dieses Harz sich so leicht durch Oxydation in ein elektronegativeres Harz verwandelt, und das Kupferoxydulresinat durch Reduction des Kupferoxydresinats erhalten wird. Das Resinat von *Bleioxyd* ist weiss und pulverig; backt bei + 100° nicht zusammen, schmilzt aber bei einer etwas höhern Temperatur, ohne sich zu zersetzen, und vereinigt sich dabei in eine durchsichtige Masse, die vollkommen einem Harz gleicht. In Aether löst es sich ohne Farbe auf. Das Resinat von *Uranoxyd* ist gelb, und seine Lösung in Terpenthinöl wird braun, wenn man sie erhitzt. Wasserfreier Alkohol bewirkt darin einen Niederschlag, welcher als ein braunes Magma niederfällt, und aus Uranoxydresinat und Uranoxydulresinat besteht. Das Resinat von *Chromoxyd* ist grün und pulverig; Aether löst es mit grüner Farbe auf. Das Resinat von *Quecksilberoxydul* ist ein weisses, in Aether lösliches Pulver. Bei + 100° wird es schwarz, während sich ein Theil Quecksilber metallisch daraus ausscheidet. Das Resinat von *Silberoxyd* ist gelb und wird unter Einfluss von Licht schwarz. Es ist löslich in Aether, aber nicht in wasserfreiem Alkohol. Terpenthinöl löst es leicht mit gelber Farbe auf. Erhitzt man die Lösung, so wird sie braun, und sie enthält alsdann eine Verbindung des Silberoxyds mit einem eigenthümlichen, braunen Harze; diese veränderte Verbindung hinterbleibt, wenn man aus der Lösung das Oel mit Wasser abdestillirt. Wird die Lösung des Silberoxydresinats in Terpenthinöl erhitzt, so fällt daraus ein blaues Pulver nieder, welches fast Metallglanz besitzt, und welches bei durchfallendem Licht durchscheinend und roth ist. Unverdorben betrachtet dieses blaue Pulver als eine Verbindung von unverändertem Harz mit einem Silberoxyd auf einer niedrigeren, noch unbekannten Oxydationsstufe. Schwefelsäure zersetzt dieses Resinat, sie löst das Silberoxyd auf, und lässt ein Gemisch von reducirtem Silber und unverändertem Harz zurück, woraus man das Harz mit kaustischer Kalilauge

ausziehen kann, so dass das reducirte Silber zurückbleibt. Rectificirtes Petroleum löst das Alpharesinat von Silberoxyd auf, die Lösung färbt sich beim Erhitzen braun, lässt aber nichts fallen. Nicht rectificirtes Petroleum und Kümmelöl wirken auf dieses Resinat, wie Terpenthinöl. Verschiedene flüchtige Oele verwandeln in der Siedhitze das Silberoxyd des Resinats in metallisches Silber. Kaustisches Kali zersetzt das Resinat von Silberoxyd in der Kälte, und lässt Silberoxyd ungelöst zurück; kocht man das Gemisch, so löst sich das Silberoxyd auf, und man erhält eine braune Lösung, woraus Kochsalz kein Chlorsilber fällt. Durch diesen Versuch findet Unverdorben seine Idee über die Existenz eines niedrigeren Oxydationsgrades des Silbers bestätigt. Essigsäure bewirkt in dieser Lösung einen Niederschlag von einem besondern Silberoxydresinate, welches geschmolzen werden kann, ohne dass sich darin das Silberoxyd reducirt. Dieses Resinat verhält sich sonderbarer Weise wie ein eigenthümliches Harz, welches Silber als elementaren Bestandtheil enthält. Alkohol und Aether lösen dieses Resinat nicht auf, kaustisches Kali löst es aber mit dunkelbrauner Farbe auf, und durch doppelte Zersetzung kann man es in Verbindung mit andern Basen erhalten, ganz so, wie bei einem Harz, welches keine Base enthält, analog den knallsauren Doppelsalzen. Das Silberoxydresinat verändert sich in der Lösung in Terpenthinöl, aber die Lösung, welche braun ist, lässt gleich, nachdem sie erfolgt ist, ein dunkles Pulver fallen, welches da, wo man es reibt, gelb wird, und welches alles Silber enthält; es ist nicht untersucht worden. Das Resinat von *Goldoxyd* ist gelb, zersetzt sich beim Erhitzen und gibt metallisches Gold. Wendet man bei der Fällung dieses Salzes durch doppelte Zersetzung einen Ueberschuss von dem Goldsalze an, so bildet sich ein gemischter Niederschlag, woraus Kali das Goldoxydresinat auszieht; diese alkalische Lösung besitzt Purpurfarbe. Durch doppelte Zersetzung verbindet sich das Alphaharz auch mit den vegetabilischen Salzbasen; einige dieser Verbindungen sind ölartig, wie z. B. das Resinat von Cinchonin; andere sind pulverig, und auflöslich in Alkohol und Aether. Verdünnte Kalilauge hat auf diese Verbindungen wenig Wirkung, durch Säure werden sie aber leicht zersetzt.

2. *Betaharz.* Wir haben vorhin gesehen, dass, wenn das Harz von Fichten und Tannen von seinem Oel befreit und hierauf mit kaltem 72procentigen Alkohol behandelt wird, ein Theil des Harzes ungelöst bleibt. Dieser Rückstand ist das Betaharz, welches noch eine kleine Menge des Alphaharzes beigemischt enthält. Man löst es daher in der Wärme in 2 Theilen Alkohol von 72 Procent, und filtrirt die noch heisse Auflösung. Während des Erkaltens setzt sich daraus das Betaharz in Krystallen ab, die noch bis zu 4 Procent von ihrem Gewichte an Alphaharz enthalten. Hiervon befreit man sie durch wiederholte Umkrystallisationen, oder indem man sie in 2 Theilen heissen, wasserfreien Alkohols, dem man $1/10$ concentrirter Schwefelsäure zugefügt hat, auflöst, und die Lösung der Ruhe überlässt. Innerhalb einer Stunde findet man dann das Betaharz in schönen voluminösen Krystallen darin angeschossen, die man zur Befreiung von dem sauren Wasser mit einer kleinen Menge 72 procentigen Alkohols abwäscht. Um dieses Harz in Krystallen zu erhalten, reicht es hin, das gemischte Harz in Alkohol zu lösen, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung zu überlassen; sobald die Flüssigkeit klebend geworden ist, fängt das Betaharz an zu krystallisiren und kann mit kaltem Alkohol abgewaschen werden. Die folgende Trennungsmethode der beiden Harze ist noch genauer. Man löst das gemischte Harz in heissem Alkohol, fällt die Lösung mit einer Lösung des essigsauren Kupferoxyds in Alkohol, wäscht den Niederschlag wohl aus, und behandelt ihn dann mit wasserfreiem Alkohol; in diesem löst sich das Kupferoxyd-Betaresinat, während das Kupferoxyd-Alpharesinat zurückbleibt. Hierauf zersetzt man in der Lösung das Resinat durch ein wenig Schwefelsäure, fällt das Harz sodann mit Wasser aus, wäscht es ab, löst es wieder auf, und lässt es krystallisiren.

Das krystallisirte Betaharz ist farbenlos. Die Krystalle haben die Gestalt von rhombischen, vierseitigen, mit 4 Flächen zugespitzten Prismen; gewöhnlich sind sie so breit, dass sie tafelförmig aussehen. Dieses Harz schmilzt nicht unter $+ 100°$; übrigens wirkt die Hitze darauf so, wie auf Harze im Allgemeinen. Das krystallisirte Harz enthält nach U n v e r d o r b e n Wasser, welches es bei $+ 155°$ nicht verliert, welches aber durch Bleioxyd daraus abgeschieden werden kann.

Das durch Säure aus seiner Verbindung mit Kali gefällte Betaharz enthält noch mehr Wasser, und schmilzt schon bei +100°, verliert aber sein Wasser nicht, selbst wenn man es bis +150° erhitzt. Lässt man das gepulverte krystallinische Harz mit Wasser kochen, so verbindet es sich mit einer neuen Portion Wasser. Wasserfreier Alkohol und Aether lösen das Betaharz leicht auf. 72procentiger Alkohol löst in der Wärme 1/3 seines Gewichtes davon auf; während des Erkaltens krystallisirt eine grosse Menge des Harzes wieder aus, und der abgekühlte Alkohol enthält nicht mehr als 1/25 von seinem Gewicht aufgelöst. Die Lösung färbt sich auf Zusatz von Lackmustinctur roth. Vermischt man die Lösung des Betaharzes in Alkohol mit Wasser, so wird das Harz als eine klebende Masse gefällt; es ist dann mit einer gewissen Menge Alkohol verbunden, welchen man daraus abscheiden kann, sowohl durch Erhitzen mit Wasser, als auch durch Verdunstung. Das Betaharz löst sich in fetten und flüchtigen Oelen, in Petroleum, und in den Brandölen, krystallisirt aber aus diesen Lösungen nicht. Mit concentrirter Schwefelsäure gibt es eine Auflösung, woraus es durch Wasser gefällt wird; das auf diese Weise gefällte Harz besitzt aber nach Unverdorben alle die Eigenschaften des Alphaharzes. Salpetersäure wirkt langsam darauf, und verwandelt es in ein gelbes, viel elektronegativeres Harz.

Dieses Harz ist von H. Rose und von Trommsdorff mit folgenden Resultaten analysirt worden:

| | Rose. | | Trommsd. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 79,15 | — | 79,66 | — | 10 | — | 79,79 |
| Wasserstoff | 9,93 | — | 9,82 | — | 15 | — | 9,77 |
| Sauerstoff | 10,92 | — | 10,52 | — | 1 | — | 10,44 |

Es ist also vollkommen isomerisch mit dem Alphaharze, dessen Atomgewicht es hat. Das krystallisirte Betaharz enthält, nach Rose, kein chemisch gebundenes Wasser, und spielt also, wenigstens in diesem Zustande, nicht die Rolle einer wasserhaltigen Säure.

Die Verbindungen des Betaharzes mit Basen gleichen in jeder Beziehung denen des Alphaharzes im hohen Grade. Der wesentliche Unterschied zwischen diesen beiden Arten von Verbindungen besteht darin, dass die Betaresinate in Aether leichter löslich sind, und dass einige derselben sich

auch in wasserfreiem Alkohol auflösen. Als eine characteristische Eigenschaft kann auch die Löslichkeit des Betaresinats der Talkerde in Alkohol angeführt werden. (S. weiter unten).

Das *Kali-Betaresinat* besitzt im Allgemeinen dieselben Eigenschaften, wie das Alpharesinat. Um ein Resinat mit überschüssigem Harz im krystallisirten Zustande zu erhalten, vermischt man eine heisse Lösung des neutralen Salzes in Alkohol mit einer ebenfalls heissen Lösung des Betaharzes in Alkohol, und lässt die Flüssigkeit erkalten. Das Resinat mit Ueberschuss der Base setzt sich dann in nadelförmigen, wolligen Krystallen ab. Diese Verbindung ist schmelzbarer, als das Harz, wenig löslich in Wasser, und sehr auflöslich in heissem Alkohol; kalter Alkohol löst nur $1/_{20}$ seines Gewichts davon auf. Es löst sich in Aether, Terpenthinöl und Petroleum. Die in der Siedhitze gesättigten Lösungen krystallisiren beim Erkalten.

Das *neutrale Ammoniak-Resinat* ist klebend, und fällt in diesem Zustande nieder, wenn man ein Ammoniaksalz zu der Lösung des Kaliresinats setzt. Es löst sich in einer grossen Menge Wassers, wenn dieses kein Salz aufgelöst enthält. Ebenso löst es sich in Alkohol und Aether. Durch Erhitzen wird es zersetzt.

Die *Resinate von Baryterde*, *Strontianerde* und *Kalkerde* sind unlöslich in Wasser, sie lösen sich aber in 6 Theilen kalten, wasserfreien Alkohols. Die in der Wärme gesättigte Auflösung in Alkohol setzt beim Erkalten weisse Flocken ab, die unter dem Microscop etwas krystallinisch erscheinen.

Das *Talkerde-Resinat* löst sich nach allen Verhältnissen sowohl in wasserfreiem, als auch in 72procentigem Alkohol; diese Eigenschaft dient zur Scheidung des Alphaharzes von dem Betaharze, was ebenso genau geschieht, wenn diese beiden Harze mit Talkerde verbunden sind, als wenn sie sich mit Kupferoxyd vereinigt befinden. Das *Manganoxydul-Resinat* ist in wasserfreiem Alkohol sehr leicht löslich. Das *Silberoxyd-Resinat* besitzt dieselben besonderen Eigenschaften, welche das Alpharesinat von Silberoxyd hat.

*Gewöhnlicher Terpenthin, welcher zu erhärten angefangen hat.* Ist der Terpenthin so lange der Luft ausgesetzt gewesen, bis er angefangen hat zu erhärten, so enthält er mehrere Bestandtheile, die der frische Terpenthin nicht enthält, dessen Bestandtheile so eben beschrieben worden sind. Es geht dies aus Unverdorbens Analyse hervor, deren Gang ich beschreiben will, weil sie als Muster solcher Untersuchungen dienen kann. Man löst das erhärtete Harz von Tannen oder Fichten in Aether, und digerirt diese Lösung mit pulverisirtem essigsaurem Kupferoxyd. Die Flüssigkeit färbt sich dabei grün, und enthält einige Verbindungen des Kupferoxyds, während sich eine der erzeugten Verbindungen absetzt und sich unter dem nicht gelösten essigsauren Kupferoxyd befindet. Beim Waschen des Absatzes mit Aether und hierauf mit Wasser bleibt ein Kupferoxydresinat übrig, welches, in mit Chlorwasserstoffsäure versetztem Alkohol gelöst, durch Fällung mit Wasser ein besonderes Harz liefert, dessen Gewicht sich auf 0,3 von dem des aufgelösten Harzes beläuft. Dieses Harz ist in Petroleum unauflöslich.

Durch Verdunsten der Auflösung in Aether und Behandeln des Rückstandes mit 72 procentigem Alkohol bleibt ein Gemisch von Alpharesinat und Betaresinat vom Kupferoxyd zurück; man trennt sie von einander mit Hülfe von wasserfreiem Alkohol, wie wir vorhin gesehen haben, und zersetzt sie mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure. Auf diese Weise erhält man von dem der Analyse unterworfenen Harze das Alphaharz und Betaharz im Verhältniss wie 0,4 : 0,2

Die Lösung in 72procentigem Alkohol enthält ein mit Kupferoxyd nicht verbundenes Harz, welches nach Verdunstung des Alkohols zurückbleibt, und dessen Gewicht 0,2 beträgt. Kaltes, kaustisches Ammoniak löst davon 0,05 eines Harzes auf, welches in Petroleum auflöslich ist, und lässt 0,15 eines andern, in Petroleum unlöslichen Harzes zurück. Dieses Beispiel zeigt, bis zu welchem Grade die natürlichen Harze Gemische von verschiedenen Harzen sein können. Indessen ist diese Methode der Analyse, gleich den meisten anderen, von der Art, dass sie ungewiss lässt, ob nicht das, was wir als natürliche Producte betrachten, Körper sind, welche sich während der Analyse durch den Einfluss

der Reagentien erzeugt haben. Bei dem gegenwärtigen Zustande unserer Kenntnisse dürften indessen Unsicherheiten der Art nicht zu umgehen sein.

Ein Gemenge von Tannen- und Fichtenharz, welches im Handel in grösseren oder kleineren, weichen, graugelben, auf der Oberfläche erhärteten Klumpen vorkommt, wird Galipot genannt, und ist eigentlich als ein an Oel weniger reicher, gemeiner Terpenthin zu betrachten.

b) *Venetianischer Terpenthin* (*T. veneta*) aus *Pinus Larix*, und *französischer Terpenthin* aus *Pinus maritima*, der erstere aus Steyermark, Ungarn, Tyrol und der Schweitz, und der letztere aus dem südlichen Frankreich. Er ist klar, durchsichtig, farblos oder schwach gelblich, von dünner Honigconsistenz, fliesst schwer und lässt sich in lange Fäden ziehen. Er riecht unangenehm und hat einen bitteren, brennenden Geschmack. Er bleibt, auch in unvollkommen verschlossenen Gefässen, viele Jahre lang zähe und erhärtet erst sehr spät. Der von *Pinus Larix* enthält zwischen 18 bis 25 Procent Oel, aber der von *Pinus maritima* gibt nur 12 Procent. Das Oel wird daraus durch Destillation mit Wasser abgeschieden (S. Terpenthinöl), und das zurückbleibende Harz ist das weiter unten anzuführende Colophon. Von Alkohol wird der Terpenthin langsam, aber vollständig, in allen Proportionen aufgelöst. Von kaustischen Alkalien wird er sehr leicht aufgenommen, und verbindet sich überhaupt mit Salzbasen. Wird Terpenthin mit einer Lauge von kaustischem *Kali* zerrührt, so löst er sich auf und die Flüssigkeit setzt einen weissen, flockigen Bodensatz ab, der sich allmälig vermehrt und zuletzt, wenn sich das Alkali dem Sättigungspunkt nähert, wieder verschwindet. Die Auflösung wird dann klar, gelbbraun und hat einen balsamischen, bitteren, nicht im Geringsten alkalischen Geschmack. Es setzt sich kein flüchtiges Oel ab, und bei gelinder Wärme lässt sich die Auflösung eintrocknen, ohne dass das Oel entweicht. Die abgedampfte Masse ist anfangs klar, gelbbraun und klebrig, und wird später beim völligen Eintrocknen unklar und runzelig. In Wasser löst sie sich wieder leicht auf; aber aus dieser Auflösung wird sie wieder von in einiger Menge zugesetztem kaustischen und kohlensauren Kali abgeschieden. Das Terpenthinkali schwimmt oben auf, und

bildet über der Lauge eine klare, gelbbraune, scharf alkalisch schmeckende Flüssigkeit, die sich nach dem Abgiessen in Wasser auflöst, und dann noch viel mehr Terpenthin auflösen kann. Dieser Umstand verursacht die Trübung beim Auflösen von Terpenthin in Kalilauge. Die alkalische Lauge, woraus sich das Terpenthinkali abgeschieden hat, enthält sehr wenig Harz aufgelöst. Mit *Natron* verhält sich der Terpenthin auf gleiche Weise. Mit *Ammoniak* zeigt er ganz interessante Verhältnisse. In sehr concentrirtem Zustand wirkt dieses Alkali wenig darauf, aber etwas verdünnt und mit Hülfe der Wärme löst es den Terpenthin dem grössten Theile nach mit gelbbrauner Farbe auf; der unaufgelöste Theil bildet eine gelatinöse, brauner Kaliseife ähnliche Masse. Beim Erkalten gesteht das Ganze zu einer solchen Substanz, während sich ein braunes, abgiessbares Fluidum ausscheidet. Wird die Masse mit Wasser zerrührt, so wird sie weiss und coagulirt. Die gelatinirte Masse, mit dem 40 bis 50fachen Gewichte Wassers vermischt und gut umgerührt, bildet eine milchähnliche Flüssigkeit, die nach zwölf Stunden zu einer weichen, weissen Gallert gesteht. Wird diese auf Löschpapier gelegt, so gibt sie, indem sie sich langsam zusammenzieht, eine klare, gelbe Flüssigkeit ab. Versucht man, die Gallert zu waschen, so wird das Durchgehende milchig. Bei dieser Behandlung wird der Terpenthin in zwei, in ihren Eigenschaften verschiedene Körper zerlegt. *a)* Die klare, gelbe Flüssigkeit, die sich von dem gelatinirten Theil sowohl vor als nach der Verdünnung ausscheidet und durch's Filtrum geht, ist eine Verbindung von Ammoniak mit einem Harz, worin kein flüchtiges Oel mehr enthalten ist; wird die Flüssigkeit mit einer Säure gesättigt, so fällt das Harz pulverförmig nieder, kann auf das Filtrum genommen und gewaschen werden, und bildet, nach dem Trocknen in gelinder Wärme, eine weisse, poröse, leichte, krümelige und im Bruche erdige Masse. Wird dieser Niederschlag mit der Flüssigkeit, woraus er gefällt ist, in einem Destillationsgefäss gekocht, so bemerkt man durch den Geruch nur Spuren von flüchtigem Oel, aber es setzt sich nichts davon in keiner Periode der Destillation im Wasser ab. Das Harz schmilzt beim Kochen und sieht nach dem Erkalten wie gewöhnliches Colophon aus. Mit destillirtem Steinöl gekocht, löst sich dieses

Harz in einem gewissen Grade im Oele mit braungelber Farbe auf, scheidet sich aber beim Erkalten als eine gelatinöse gelbbraune Masse wieder ab, während das Oel seine Farbe verliert. Das pulverförmige weisse Harz enthält Wasser, welches es beim Schmelzen verliert. *b)* Der gelatinirte Theil von der Verbindung des Ammoniaks mit Terpenthin zieht sich in dem Maase zusammen, als sich die eben erwähnte Verbindung ausscheidet. Mit dem Filtrum auf vielfach zusammengelegtes Löschpapier gelegt, gibt er die letzten Antheile von der übrigen gelben Auflösung ab, und in Berührung mit der Luft wird er allmälig hellgelb, durchscheinend und klebrig wie Terpenthin. Er besteht aus einer Verbindung von Ammoniak mit einem anderen Harz und mit Terpenthinöl. In dem Grade, als das Ammoniak verdunstet, bildet sich ein regenerirter Terpenthin, der aber nun, wegen des geringeren Harzgehaltes, weicher und klebriger ist, und auch eine, nicht verdunstende, Portion Ammoniak zurückbehält. Wird diese Masse in einer Retorte mit Wasser destillirt, welches freie Säure enthält, so geht schon mit den ersten Tropfen des Destillats Terpenthinöl über. Das durch Destillation vom Oel befreite Harz erstarrt beim Erkalten, und wird dann hart, braungelb und dem oben erwähnten sehr ähnlich, von dem es sich gleichwohl durch seine leichte Auflöslichkeit in rectificirtem Steinöl unterscheidet, wobei nur ein sehr geringer, von dem nicht vollkommen abgeschiedenen vorigen Harze herrührender, Rückstand bleibt, und die Auflösung sich nach dem Erkalten klar erhält. — Wird eine Auflösung von Salmiak so lange in eine Auflösung von Terpenthinkali getropft, als sich noch ein Niederschlag bildet, so erhält man ebenfalls dieselben nun erwähnten Verbindungen, von denen die eine aufgelöst bleibt, und die andere sich niederschlägt. Der Terpenthin besteht folglich aus zwei Harzen, von denen das eine in kaltem Petroleum unauflöslich, das andere darin auflöslich ist, und dessen Verbindung mit Ammoniak und Terpenthinöl in einer Flüssigkeit unauflöslich ist, welche die Verbindung des ersteren Harzes mit Ammoniak aufgelöst enthält. Uebrigens habe ich schon beim Terpenthinöl angeführt, dass dieses zwei Oele enthält, so dass der Terpenthin also aus wenigstens zwei Harzen und zwei Oelen besteht.

Das in Wasser aufgelöste Terpenthinkali fällt die Salze der alkalischen und eigentlichen Erden, so wie die der Metalle. Diese Niederschläge sind in Wasser unauflöslich, und wenn sie nach dem Trocknen mit Wasser destillirt werden, so geben sie Terpenthinöl. Sie sind völlig geruchlos und anfangs ohne Geschmack, aber nach einigen Augenblicken kommt der stechende Geschmack des flüchtigen Oels im Balsam hervor. Reibt man Terpenthin mit $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Magnesia alba zusammen, so vereinigen sich beide allmälig zu einer Masse, die nach 6 bis 7 Tagen fest wird. Mit reiner Talkerde geschieht diese Solidification noch schneller, und es bedarf dazu einer geringeren Menge dieser Erde. Nach Mouschon d. J. ist schon $\frac{1}{62}$ Talkerde vom Gewicht des Terpenthins hinreichend, um die Masse innerhalb 36 Stunden zum Erstarren zu bringen. Fauré, welcher diese Eigenschaft zuerst bemerkt hat, empfiehlt diese Verbindung als eine geeignete Form des Terpenthins als inneres Heilmittel. Dieser Chemiker hat seine Versuche mit dem Terpenthin von Pinus maritima angestellt; der Terpenthin von Pinus picea, von dem weiter unten die Rede ist, wird nicht durch Talkerde verdickt. Die Verbindungen des flüchtigen Oels mit dem Harz und der Salzbase sind sehr merkwürdig. Sie haben im Allgemeinen dieselben Eigenschaften, wie die Verbindungen des Colophoniums mit denselben Basen, von welchen Verbindungen ich weiter unten reden werde. Sie unterscheiden sich von diesen vorzüglich durch ihre leichtere Schmelzbarkeit.

Die jetzt angeführten Eigenschaften des venetianischen Terpenthins beziehen sich auf den Terpenthin, welchen ich mehrere Jahre lang in meinem Laboratorio aufbewahrt, und mit einer Zinnplatte bedeckt hatte. Es ist möglich, dass er veränderte und neue Harze enthalten hat, welche sich durch die Zeit darin gebildet haben. Zu den letzteren Harzen scheint das in der ammoniakalischen Auflösung enthaltene, in kaltem Petroleum unauflösliche Harz zu gehören; denn wir haben gesehen, dass dasselbe Harz aus dem Alphaharz des gewöhnlichen Terpenthins nach einem gewissen Zeitraume gebildet werde. Das andere Harz, welches mit Ammoniak eine Verbindung bildet, die gallertartig wird, und in welche Terpenthinöl eingeht, scheint ein Gemisch des Alpha-

harzes von gewöhnlichem Terpenthin mit ein wenig Betaharz zu sein, wenn anders diese Harze sich nicht von selbst mit der Zeit verändern.

Später hat Unverdorben frischen venetianischen Terpenthin analysirt, und darin gefunden a) ein flüchtiges, leicht destillirbares Oel, b) ein weniger leicht destillirbares, sich leicht verharzendes Oel, c) Bernsteinsäure, die man in dem Wasser findet, womit der Terpenthin zur Verflüchtigung des flüchtigen Oels gekocht worden war, und d) drei verschiedene Harze. Um diese Harze von einander zu scheiden, löste Unverdorben das von seinem Oel befreite Harz in 72procentigem Alkohol auf, und fällte die Lösung mit der Lösung des essigsauren Kupferoxyds in Alkohol. Der so erhaltene Niederschlag war Kupferoxydresinat, welches vorzüglich aus dem Alpharesinat des gewöhnlichen Terpenthins mit sehr wenigem Betaresinat bestand, und diese beiden Resinate trennte er auf die bereits schon beschriebene Weise. Die mit dem Kupferoxydsalze gefällte Lösung wurde bis zur Trockene verdampft, das überschüssige Kupfersalz aus dem Rückstande durch Wasser entfernt, und das Harz in 72 procentigem Alkohol aufgelöst, wobei eine kleine Menge von Kupferoxyd-Alpharesinat zurückblieb. Das gelöste Harz blieb nach dem Verdunsten des Alkohols zurück; es scheint zu der Klasse der indifferenten Harze zu gehören. Es ist farblos und besitzt starken Harzglanz. Petroleum und Alkohol lösen es nicht auf, aber es ist theilweise löslich in dem Kali-Alpharesinat. Wir können es *Gammaharz* des *venetianischen Terpenthins* nennen.

c. *Terpenthin von Strassburg*. Wird aus Pinus picea erhalten. Er ist hellgelb, durchsichtig, flüssiger als der vorhergehende, und hat einen angenehmen Geruch. Caillot hat den Strassburger Terpenthin einer Untersuchung unterworfen, deren Resultate sehr interessant sind. Nach diesem Chemiker wird er nicht nur von Pinus picea (Abies pectinata Dec.) erhalten, sondern auch von Pinus abies (Abies excelsa Dec.). Indem er das flüchtige Oel daraus abdestillirte, fand er, wie Unverdorben, dass das Wasser, womit das Harz gekocht worden war, Bernsteinsäure enthielt. Die fernere Behandlung unterscheidet sich von der von Unverdorben befolgten Analysirmethode. Nachdem er das

Harz mit kochendem Wasser erschöpft hatte, behandelte er es mit kaltem wasserfreien Alkohol, welcher ein indifferentes Harz ungelöst zurückliess. Dieses Harz ist farbenlos, und löst sich weder in kaltem Alkohol und Petroleum, noch in kaustischem Kali. Durch seine Unlöslichkeit in kaltem Alkohol unterscheidet es sich von dem indifferenten Harze, welches in dem venetianischen Terpenthin enthalten ist. Wir wollen es Deltaharz des Strassburger Terpenthins nennen.

Die Lösung in Alkohol gab durch Verdunstung eine Harzmasse, die er mit der doppelten Gewichtsmenge einer Lösung von kohlensaurem Kali kochen liess; das alkalische Gemische wurde concentrirt durch Verdunstung und die alkalische Flüssigkeit abgegossen; darauf das zurückbleibende weiche Kaliresinat mit der 25 bis 30fachen Gewichtsmenge reinen Wassers verdünnt, worauf sich in der Ruhe eine krystallinische Masse aus der Flüssigkeit absetzte. Dann wurde diese, durch Wasser von anhängendem Kaliresinate befreite Masse in Alkohol gelöst, und diese Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Nun setzte sich daraus das Harz in verschieden gruppirten Krystallen ab, welche die Form von verlängerten, fast rectangulären Pyramiden hatten. Caillot hat dieses Harz *Abiétine* genannt. Um dem von uns angenommenen Nomenclatur-Princip treu zu bleiben, wollen wir es *Gammaharz* des Strassburger Terpenthins nennen. Es ist geruchlos, besitzt wenig Geschmack, ist sehr schmelzbar, indem es sich schon in den Sonnenstrahlen erweicht; im geschmolzenen Zustande ist es farblos, klar und von der Consistenz eines fetten Oels. Nach dem Erstarren ist es weiss, undurchsichtig und krystallinisch. In Wasser ist es unlöslich, löst sich aber in der Wärme leicht in Alkohol von 0,833 nach allen Verhältnissen. Es ist löslich in Aether, Petroleum und concentrirter Essigsäure, und krystallisirt, wenn diese Lösungsmittel wieder weggedunstet werden. Kali greift es nicht an und löst es nicht auf, selbst nach monatelanger Berührung damit.

Das in dem kohlensauren Kali gelöste Harz besitzt nach dem, was Caillot darüber anführt, die Eigenschaften eines Gemisches von Alphaharz und Betaharz des gewöhnlichen Terpenthins. Er hat ihm den Namen Acide abiétique gegeben. Durch eine quantitative Analyse beider Arten von

Terpenthin hat Caillot folgendes Bestandtheils-Verhältniss gefunden.

| | Terpenthin von Abies pectinata Dec. | Terpenthin von Abies excelsa Dec. |
|---|---|---|
| Flüchtiges Oel | 33,50 | 32,00 |
| Alphaharz und Betaharz der Terpenthinarten | 46,39 | 45,37 |
| Gammaharz (krystallisirt) | 10,85 | 11,47 |
| Deltaharz (unlöslich in Alkohol) | 6,20 | 7,42 |
| Exstractive Materie und Bernsteinsäure | 0,85 | 1,22 |
| Verlust, vorzüglich in flüchtigem Oel bestehend | 2,21 | 2,52 |

Caillot glaubt, dass das krystallisirbare Gammaharz, welches im Vorhergehenden beschrieben worden ist, insbesondere dem Genus Abies von Decandolle, den Pinusspecies nämlich, welche aufrecht stehende Zapfen haben, angehört.

d. *Karpathischer* und *Ungarscher Terpenthin*, der erstere von *Pinus cembra*, und der letztere von *Pinus Mughos*. Sie gleichen dem Strassburger Terpenthin.

e. *Canadischer Terpenthin* (*Bals. canadense*) von *Pistacea Terebinthus*. Ist gelb, grünlich oder blaugrün, durchscheinend, zähe und consistent wie Honig, riecht gut, zumal auf glühenden Kohlen, und schmeckt weniger scharf als alle vorhergehenden. Wird oft mit anderen Terpenthinarten verfälscht.

Der Terpenthin wird in der Medicin und in den Künsten, zu Firnissen, Kitten und dergleichen, sehr viel gebraucht.

## Vernix chinensis.

Die im Handel so genannte Substanz ist ein natürlicher Balsam, den man in China als Firniss gebraucht. Nach Boureiro kommt dieser Balsam von einem in Cochinchina, China und Siam wachsenden Baume, nämlich *Augia sinensis*. Er besitzt die Consistenz von Terpenthin, hat eine gelblichbraune Farbe, einen aromatischen Geruch und einen starken, anhaltenden, adstringirenden Geschmack. Er breitet sich auf der Oberfläche des Wassers aus, saugt eine kleine Menge davon ein und wird farblos und durchsichtig. Wird das Wasser daraus verdunstet, so erhält er sein früheres Ansehen

Ansehen wieder. Er besteht aus einem farblosen, flüchtigen, stark riechenden, mit Wasser destillirbaren Oel, Benzoësäure und einem gelben Harze. Er ist auflöslich in Alkohol, Aether und Terpenthinöl. Lässt man diesen Balsam mit verdünnter Schwefelsäure kochen, so bedeckt, sich nach Macaire-Prinsep, die innere Seite des Kochgefässes mit einem schön purpurfarbenen Häutchen, ohne dass sich die Flüssigkeit färbt. Dieses Häutchen ist eine Verbindung eines wenig veränderten Harzes mit Schwefelsäure. Er löst sich in Terpenthinöl mit gelber Farbe, in kaustischem Kali aber löst er sich nicht. Dieser Balsam ist der beste Firniss, den wir besitzen; er mischt sich sehr wohl mit Farben, und gibt einen sehr festen und sehr schönen Ueberzug.

## 2. Trockene Harze.

### Anime.

Es wird von *Hymenaea Courbaril*, einem in Brasilien wachsenden Baume, erhalten. Es kommt in blassgelben Stücken mit glasigem Bruch und staubiger Oberfläche zu uns. Es enthält eine geringe Menge, kaum $^1/_5$ Proc. flüchtigen Oels, von dem es einen angenehmen Geruch hat; von kaltem Alkohol wird es langsam und unvollständig aufgelöst. Der übrigbleibende Rückstand löst sich in kochendem Alkohol auf, und krystallisirt aus einer im Kochen gesättigten Auflösung, oder durch freiwillige Verdunstung einer nicht gesättigten. Die Krystalle sind farblos und sublimirbar (Bonastre's Sousresine). Sind sie vielleicht als ein das Harz begleitendes Stearopten zu betrachten? Das Anime wird in der Pharmacie und zu Firnissen gebraucht.

### Benzoë.

Es wird durch Einschnitte in den Stamm und die Aeste von dem auf Sumatra wachsenden *Styrax Benzoïn* gewonnen. Es erhärtet bald und gelangt in grossen, spröden Klumpen zu uns, deren Bruch ein Gemenge von rothen, braunen und weissen, grösseren und kleineren Körnern zeigt; die Sorte, welche weisse, den Mandeln ähnliche Körner hat, wird *Benzoës amygdaloïdes* genannt. Im

Bruche ist es muschlich und fettglänzend; sein spec. Gewicht ist von 1,063 bis 1,092. Es riecht, besonders beim Zerstossen, sehr angenehm vanilleartig. Bei gelinder Wärme schmilzt es, und dann sublimirt sich Benzoësäure daraus. Es enthält bis zu 18 Proc. von dieser Säure, deren ganze Menge, nach Stoltze, am besten so ausgezogen wird, dass man das Harz in 3 Theilen Alkohol auflöst, die Auflösung in einer Retorte mit einer Auflösung von krystallisirtem kohlensauren Natron in 8 Th. Wasser und 3 Th. Alkohol nach und nach in kleinen Antheilen vermischt, bis dass die freie Säure der Alkoholauflösung gesättigt ist, worauf man das 2fache Gewicht vom Harze an Wasser zumischt und den Alkohol abdestillirt. Die Flüssigkeit enthält dann die Säure, und das darin angesammelt liegende Harz kann weggenommen und abgewaschen werden. Es beträgt 80 bis 82 Proc. Ausserdem enthält die Benzoë Spuren von flüchtigem Oel, nebst einer in Wasser und vorzüglich in kohlensaurem Alkali auflöslichen Substanz. Die Benzoë ist in Alkohol und Aether leicht auflöslich, in letzterem aber mit Rückstand. Flüchtige und fette Oele lösen nur sehr wenig davon auf.

Das Benzoëharz ist rothbraun und gibt ein röthliches Pulver. Es ist durchscheinend, spröde und hat mit der Säure auch fast gänzlich seinen Geruch verloren. Von concentrirter, kalter Schwefelsäure wird es mit dunkelrother Farbe aufgelöst, und daraus durch Wasser in rothen Schuppen gefällt. Von Salpetersäure wird es mit Heftigkeit aufgelöst, und zersetzt; beide Säuren hinterlassen nach beendigter Einwirkung künstlichen Gerbstoff. Auch in Essigsäure ist es auflöslich. Von kaustischem Kali und Natron wird es leicht aufgelöst; die gesättigte Auflösung ist rothbraun, durchsichtig und trocknet zu einer anfangs zähen, hernach aber spröden, braunen Masse ein, die sowohl in Wasser als in Alkohol auflöslich ist. Die Auflösung in Wasser wird von überschüssigem Alkali gefällt. Auch Ammoniak löst dasselbe, wiewohl schwächer, auf. Von Terpenthinöl, welches $1/6$ Harz auflöst, wird es in zwei zerlegt, von denen das eine im Oel unauflöslich ist.

Nach der Analyse, welche Unverdorben mit der Benzoë angestellt hat, enthält dieselbe, ausser Benzoësäure und ein wenig flüchtigem Oel, drei verschiedene Harze. Kocht

man fein gepulverte Benzoë mit überschüssigem kohlensaurem Kali, so werden Benzoësäure und eines der Harze aufgelöst, die beide nachher durch Salzsäure gefällt werden. Siedendes Wasser löst aus dem Niederschlag die Säure nebst etwas Extractivstoff auf, und lässt das Harz zurück, dessen Gewicht nur 0,03 von dem der Benzoë beträgt. Wir werden dasselbe Gammaharz nennen.

Die Hauptmasse der Benzoë ist in kohlensaurem Kali unlöslich und bleibt als eine hellbraune Substanz zurück. Aether zerlegt dieselbe in zwei Harze, wovon sich das eine auflöst; dieses nennen wir Alphaharz; das in Aether unlösliche ist das Betaharz.

*Alphaharz.* Es bleibt nach Verdunstung der Aetherlösung zurück. Es ist in Alkohol und Kümmelöl sehr löslich, unlöslich in Petroleum. Es zersetzt nicht das essigsaure Kupferoxyd, löst sich aber leicht in Kali, von dessen Ueberschuss es nicht gefällt wird. In Ammoniak ist es unlöslich. Seine Verbindungen mit den Erden und Metalloxyden sind in Aether unlöslich.

*Betaharz.* Nach dem Waschen mit Aether und Trocknen ist es bräunlich. Es ist löslich in Alkohol, unlöslich in flüchtigen Oelen. Von Ammoniak wird es nicht aufgelöst, von kaustischem Kali dagegen leicht; das gebildete Kaliresinat wird aber durch viel überschüssiges Alkali gefällt. Das Alpha- und das Betaharz, aus ihrer alkalischen Auflösung durch eine Säure gefällt und noch feucht der Luft ausgesetzt, verwandeln sich in Gammaharz. Bei der trocknen Destillation geben beide Harze ein, wenig empyreumatisches, flüchtiges Oel, welches sich, wie das Bittermandelöl, an der Luft in Benzoësäure verwandelt.

Das *Gammaharz* ist dunkelbraun, in 68procentigem und stärkeren Alkohol löslich, wenig löslich in Aether und flüchtigen Oelen, unlöslich in Petroleum. Dieses Harz ist schwach elektronegativ, es zersetzt nicht das essigsaure Kupferoxyd, fällt aber das essigsaure Bleioxyd. Von kohlensaurem Kali wird es nur langsam aufgelöst. Das Kaliresinat ist in wasserfreiem Alkohol löslich, unlöslich aber in Aether und in Terpenthinöl. Seine wässrige Lösung wird durch Salmiak gefällt. Das Kupferresinat, durch wechselseitige Zersetzung erhalten, ist in Aether und Terpenthinöl unlöslich.

Die Benzoë wird in den Apotheken hauptsächlich zur Darstellung der Benzoësäure und der Benzoëtinctur gebraucht. Auch von den Parfumeurs wird sie angewendet.

## Colophon.

Hierunter versteht man das von dem flüchtigen Oel befreite Harz der Terpenthinarten. So wie es in der Destillirblase zurückbleibt, hat es schon eine dunkle, im Durchsehen gelbbraun erscheinende Farbe, und war die Destillation nicht lange genug fortgesetzt, so ist es noch weich und bekommt den Namen gekochter Terpenthin. Es wird dann in offener Luft geschmolzen, um es von Wasser und noch rückständigem Oel zu befreien. Nach dem Erkalten bleibt eine etwas dunklere, harte und spröde Masse zurück, die Colophon (*Colophonium*) ist. Man pflegt es dann mit ⅓ Galipot zusammenzuschmelzen, die geschmolzene Masse durch Stroh zu seihen und etwas Wasser darauf zu giessen, woraus das sogenannte Harz, *Resina communis* oder *Pix Burgundica* entsteht.

Das Colophon ist dunkel bräunlich, halb durchscheinend, spröde, leicht zu pulvern, und von 1,07 bis 1,08 spec. Gewicht. Bei + 69° wird es weich und sein Pulver backt zusammen, aber erst bei + 135° schmilzt es vollkommen. Bei der trockenen Destillation hinterlässt es nicht mehr als ¾ Proc. Kohle, das Uebrige ist brennbares Oel, saures Wasser und brennbare Gase. In Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist es leicht auflöslich. Von Steinöl wird es in zwei Harze zerlegt, von denen das eine im Oel unauflöslich ist. Das andere bleibt nach der Verdunstung des Oels zurück, welches aber nur sehr langsam weggeht. Es ist gelb und leicht zu pulvern. Mit fetten Oelen, so wie mit Talg, gibt es eine weiche Masse, die mit viel Fett wie Terpenthin klebrig wird. Zu den Säuren verhält es sich wie die Harze im Allgemeinen.

Das Colophon besteht hauptsächlich aus dem Alphaharz mit ein wenig Betaharz vom Terpenthin; durch das elektronegativere Harz, in welches sich das Alphaharz mit so grosser Leichtigkeit verwandelt, ist es braun gefärbt. Es wird selbst fast gänzlich in dasselbe verwandelt, wenn man

das Alphaharz des Terpenthins so lange der Destillation unterwirft, bis nur ¾ in der Retorte zurückbleiben. Dieses Harz nennen wir das *Gammaharz des Colophons*. Unverdorben, der es zuerst unterschied, nannte es *Colopholsäure*. Das gewöhnliche Colophonium enthält davon veränderliche Mengen, je nach der Temperatur, wobei es umgeschmolzen wurde; es kann ¹/₁₀ von seinem Gewicht betragen. Das Gammaharz unterscheidet sich vom Alphaharz durch seine grössere Affinität zu den Salzbasen, und dadurch, dass es in 67procentigem Alkohol nur wenig löslich ist; in Vermengung mit dem Alphaharz ist es viel löslicher. Seine Verbindungen mit den Salzbasen sind mit Genauigkeit von Unverdorben studirt worden; sie gleichen in dem Grade den entsprechenden Verbindungen des Alphaharzes, dass das von diesen Gesagte auch für jene gilt.

Das Colophon wird in der Pharmacie und in den Künsten in grosser Menge verbraucht. Seine Anwendung zum Bestreichen der Violinbogen, um ihr Weggleiten über die Saiten zu verhindern, ist allgemein bekannt, und gab die Veranlassung zur deutschen Benennung Geigenharz.

## Copal.

Er wird aus *Rhus copallinum* und *Elaeocarpus copaliferus* gewonnen, aus denen er von selbst ausfliesst. Ersterer wächst in Westindien, letzterer in Ostindien. Noch eine dritte Art wird auf der Küste von Guinea, besonders in der Nähe der Flüsse, im Sande ausgegraben. Dieses Harz kommt zum Theil in grossen, auswendig unklaren, inwendig aber klaren, fast farblosen oder schwach gelblichen Stücken vor; zum Theil ist es auch gelb oder gelbbraun und schliesst Insecten ein. Er hat, je nach seinem Ursprung, 1,045 bis 1,139 spec. Gewicht, ist hart, von muschligem Bruch, und geruch- und geschmacklos. In der Wärme schmilzt er, verändert sich aber dabei und gibt, unter Kochen, aromatisch riechende Dämpfe von sich. In seinem natürlichen Zustand wird er selbst von wasserfreiem Alkohol höchst unbedeutend aufgelöst, beim Kochen schwillt er aber zu einer zähen, elastischen Substanz auf. Um seine Auflösung zu bewirken, gibt man die Vorschrift, denselben in den Dämpfen von

kochendem Alkohol aufzuhängen, worin er nach und nach zergeht, und dann in die Flüssigkeit in der Retorte tropft, worin er aufgelöst bleibt, und dies soll vorzüglich gut glükken, wenn man Campher im Alkohol aufgelöst hat; wenn es aber auch manchmal mit einer gewissen Copalart glückt, so geht es doch nicht mit allen Arten. In Aether dagegen schwillt er auf und wird vollständig aufgelöst. Wird Copal, nachdem er in Aether zu einer syrupdicken Masse aufgequollen ist, bis zum anfangenden Kochen erhitzt, und dann mit kleinen Mengen warmen Alkohols (von 0,82 und noch stärkerem) vermischt und umgeschüttelt, so löst sich der Copal darin zu einer wasserklaren Flüssigkeit auf, die auf diese Weise nach Belieben verdünnt werden kann. Setzt man den Alkohol kalt oder auf einmal zu, so gerinnt die Masse und löst sich nicht weiter auf. Nach Unverdorben löst sich der Copal vollständig auf, wenn man 1 Theil desselben 24 Stunden lang mit 1½ Th. Alkohol digeriren lässt, weil der für sich in Alkohol unlösliche Theil des Copals sich in einer sehr concentrirten Lösung des auflöslichen Theils löst. Petroleum löst 1 Procent seines Gewichts Copal auf; Terpenthinöl etwas mehr. 2 Th. Copal sollen mit 1 Th. des letzteren flüssig werden, eine grössere Menge Oels aber die Auflösung wieder coaguliren. Man hat einen Zusatz von concentrirtem Ammoniak zum Terpenthinöl vorgeschrieben, wodurch Copalammoniak gebildet und im Oel aufgelöst werden würde; in diesem Falle aber trocknet die abgedunstete Masse nur ganz langsam ein. — Copal wird, wie andere Harze, von concentrirter Schwefelsäure und von Salpetersäure aufgelöst. Kaustische Alkalien lösen denselben, zumal mit Hülfe der Wärme, leicht auf, wobei er einen aromatischen, dem Copaivabalsam nicht unähnlichen Geruch verbreitet. Mit kaustischem Kali digerirt, erweicht das Harz zuerst, so dass es sich in Fäden ziehen lässt, und löst sich dann zu einer klaren, gelblichen Flüssigkeit auf, die beim Erkalten weiss und unklar wird und gerinnt, wobei die Masse eine geringe Menge einer gelblichen Flüssigkeit auspresst. Hierbei wird der Copal in zwei Harze zerlegt, von denen das eine sich in der gelatinirten Verbindung, und das andere in der aufgelösten befindet. Sie sind sehr schwer bestimmt von einander zu trennen, und durch Verdünnung mit mehr Wasser

zertheilt sich die gelatinirte Verbindung zu einer Milch, die sich nicht filtriren lässt. Das in der gelatinirten Verbindung befindliche Harz, so viel wie möglich von dem anderen getrennt und durch eine Säure niedergeschlagen, bildet eine schneeweisse, flockige Substanz, die selbst bei + 40° nicht in der Flüssigkeit zusammenbackt, und die den häufigern Bestandtheil des Copals auszumachen scheint. Das aber, was sich in Auflösung von der Gallert abgeschieden hat, sammelt sich, backt bei gewöhnlicher Temperatur zusammen und wird dann gelb.

Wird eine mit den beiden Harzen gesättigte milchige Auflösung in Kali abgedampft, so hinterlässt sie eine wenig gelbgefärbte, klare, durchsichtige, in Wasser und Alkohol leicht auflösliche Masse, die bitter und etwas aromatisch, aber nicht alkalisch schmeckt.

Wird gröblich zerstossener Copal mit kaustischem Ammoniak befeuchtet und in einer verkorkten Flasche an einen warmen Ort gestellt, so schwillt der Copal zu einer klaren Gelée auf, die mit wenig Wasser einen unklaren, zähen Schleim, und mit viel Wasser eine milchige, nicht klar werdende Flüssigkeit gibt. Abgedampft, hinterlässt sie, bevor noch alle Flüssigkeit weg ist, eine weisse, zähe und elastische Masse, die sich in lange Fäden ziehen lässt. Wird diese bei + 40° bis 60° getrocknet, so fliesst sie zu einer durchsichtigen, gelblichen Masse, die bei dieser Temperatur mehrere Wochen lang weich bleibt, aber bei gewöhnlicher Lufttemperatur hart und spröde wird, und sich nun sehr unbedeutend in kochendem Alkohol auflöst. — Wird dagegen die mit kaustischem Ammoniak und Copal erhaltene Gelatine mit Alkohol vermischt, so löst sie sich augenblicklich zu einer wasserklaren Flüssigkeit auf. Jeder Theil vom Copal, der nicht aufgequollen war, bleibt unaufgelöst, selbst wenn die Flüssigkeit Ammoniak im Ueberschuss enthält, und Alkohol, der mit derjenigen Menge kaustischen Ammoniaks versetzt ist, die auf die erwähnte Art vollständige Auflösung bewirkt, löst vom Copal, auch nach langem Kochen, kaum etwas mehr als Alkohol ohne Ammoniak auf. Die Auflösung der, so viel wie möglich, mit Copal gesättigten Ammoniakgelée in Alkohol hinterlässt, auf kalte Körper gestrichen, einen kreideähnlichen Ueberzug, der aber bei + 40° ein

farbloses, durchsichtiges und glänzendes Häutchen bildet, das in der Wärme weich bleibt, aber in der Kälte ziemlich fest und zähe ist, und man kann daher diese Auflösung als einen farblosen Lackfirniss in solchen Fällen anwenden, wo das Trocknen in der Wärme geschehen kann und die Gegenwart des Ammoniak nichts schadet.

Copalkali schlägt mit Salmiak Copalammoniak als eine weisse, flockige Substanz nieder, die in kochendem Alkohol nicht auflöslich ist, sondern sich damit ganz so wie Copal ohne Ammoniak verhält. Mit Ammoniak versetzter Alkohol löst dasselbe ebenfalls nicht auf. Wird Copalkali mit Salzen von alkalischen und eigentlichen Erden vermischt, so entstehen Niederschläge, die nach dem Trocknen entweder weiss oder schwach gelblich, hart und von etwas erdigem Bruch sind. Mit gefärbten Metallsalzen erhält man gefärbte Verbindungen; Kupferoxyd z. B. gibt eine schön grasgrüne, in geringem Grad in Aether auflösliche; Kobaltoxyd eine rosenrothe, nach dem Trocknen violette, aus der Aether etwas Copal auszieht, ohne von der Base aufzulösen; Eisenoxyd eine rostgelbe, nach dem Trocknen pomeranzengelbe u. s. w.

Beim Kochen mit kohlensaurem Kali erweicht der Copal ohne sich darin aufzulösen, und bleibt nachher noch lange so weich.

Geschmolzener Copal zeigt ein ganz anderes Verhalten als der ungeschmolzene; er gibt beim Schmelzen unter Kochen flüchtiges Oel und Wasser ab, und ist nachher sowohl in Alkohol als in Terpenthinöl auflöslich. Diese letztere Auflösung wird öfters mit fettem, trocknendem Oel zur Bildung eines harten, farblosen und durchsichtigen Firnisses vermischt. Man erhält diese Auflösung am besten so, dass man den in erbsengrosse Stücke zerschlagenen Copal in eine Glasflasche mit dünnem Boden legt, diese, an einen Stock befestigt, über Kohlenfeuer hält, und behutsam umschüttelt, bis dass aller Copal bei einer so gelinden Wärme geschmolzen ist, dass er noch nicht braun zu werden anfing. Dann wird Terpenthinöl so weit erhitzt, dass es sich kaum anfassen lässt, aber nicht stärker, nach und nach in kleinen Antheilen zugegossen und durch Umschütteln mit dem Copal vermischt. Giesst man alles auf einmal zu, so coagulirt der Copal und löst sich dann nicht mehr auf. Coagulirt der geschmolzene

Copal, auch wenn kleine Antheile Oel zugesetzt werden, so muss man eine andere Portion schmelzen.

Unverdorben hat den afrikanischen Copal nach folgender Methode in 5 verschiedene Harze zerlegt: 1) Der gepulverte Copal wird mit 67procentigem Alkohol vollständig erschöpft. 2) Der dabei gebliebene Rückstand wird dann mit absolutem Alkohol ausgezogen. 3) Der in dem absoluten Alkohol ungelöst gebliebene Rückstand wird mit einer Lösung von Kalihydrat, welches die Hälfte seines Gewichts beträgt, in 77procentigem Alkohol behandelt. 4) Das, was jetzt zurückbleibt, ist eine Verbindung von Harz mit Kali, die beim Behandeln mit 25procentigem Alkohol wieder einen Rückstand hinterlässt. Auf diese Weise zerfallen die ausgezogenen Substanzen in vier Abtheilungen.

Erste Abtheilung. Die Auflösung in 67procentigem Alkohol enthält zwei Harze, die man in Kupferoxyd-Resinate verwandelt, entweder durch Fällung ihrer Auflösung mit einer Auflösung von essigsaurem Kupferoxyd in Alkohol, oder durch Ausfällung derselben mit Wasser, Sättigung mit Kali und Fällung des Kali-Resinats mit essigsaurem Kupferoxyd. Beim Behandeln der Kupferoxyd-Resinate mit Aether löst sich das eine derselben auf, während das andere zurückbleibt. Das Harz des löslichen Resinats werden wir *Alphaharz*, und das des unlöslichen *Betaharz* des Copals nennen. Vom Kupferoxyd trennt man sie durch Auflösen in chlorwasserstoffsäurehaltigem Alkohol, und Ausfällen mit Wasser.

Das *Alphaharz* ist farbenlos und ein wenig weich, was von dem Gehalt einer kleinen Menge eines flüchtigen Oels herrührt, welches man sehr leicht durch Kochen mit Wasser oder vorsichtiges Schmelzen daraus entfernen kann. Von Oel befreit ist es hart. Es schmilzt bei $+100^{0}$ und löst sich nach allen Verhältnissen in 72procentigem Alkohol. Wird diese Lösung mit Wasser gefällt, so bekommt es die Consistenz und Flüssigkeit eines fetten Oels, und enthält gebundenen Alkohol, den man nur durch anhaltendes Kochen oder durch Schmelzen daraus wieder austreiben kann. Das Alphaharz des Copals besitzt hinreichend bestimmte elektronegative Eigenschaften. Das *Kaliresinat* ist farblos. Bei Ueberschuss von kaustischem Kali scheidet es sich im Zustand einer klebenden Masse ab, wenn die Flüssigkeiten

concentrirt sind, in gallertartigem oder schleimigem Zustand aber, wenn sie verdünnt sind. Das gefällte Kali-Resinat löst sich in kaltem Wasser nur langsam, in kochendem aber rasch auf. Das Alphaharz löst sich in Ammoniak zu einer schleimigen Flüssigkeit, woraus sich das Harz durch einige Augenblicke fortgesetztes Kochen nicht völlig wieder absetzt. Die Verbindungen dieses Harzes mit Erden und Metalloxyden fallen in Gestalt von klebenden Massen nieder, sind unlöslich in Alkohol, lösen sich aber fast alle in Aether auf.

Das *Betaharz* ist dem Alphaharz sehr ähnlich; es schmilzt jedoch noch nicht bei $+100^{0}$, und seine Verbindungen mit Metalloxyden sind unlöslich in Aether. Das Betaharz löst sich nicht in 67procentigem Alkohol, saugt davon aber eine gewisse Portion ein, und wird dadurch klebend und weiss. Durch Kochen mit Wasser verliert es den eingesogenen Alkohol wieder, und bleibt dabei in Gestalt einer cohärenten, porösen und brüchigen Masse zurück. Es löst sich in wasserfreiem Alkohol und Aether, aber nicht in Terpenthinöl und in den fetten Oelen. Von kaustischem Kali wird es leicht aufgelöst, und das dabei gebildete Kali-Resinat wird durch überschüssiges Kali aus der Lösung als eine klebende Masse ausgeschieden. Das Kali-Resinat löst sich in Wasser und Alkohol, aber nicht in Aether und Oelen. Von Ammoniak wird das Betaharz zu einer dicklichen, aber durchsichtigen Flüssigkeit aufgelöst. Beim Erhitzen wird diese Lösung trübe, das Resinat scheidet sich aber nicht ab. Bei der Verdunstung der Lösung in der Wärme scheidet sich aber das Harz, ganz frei von Ammoniak, in Gestalt von Häutchen ab. Beim freiwilligen Verdunsten erhält man das Ammoniak-Resinat durchsichtig und rissig. Durch doppelte Zersetzung liefert das Betaharz des Copals mit den Erden und Metalloxyden Verbindungen, die sich als klebende, in Alkohol und Aether unlösliche Massen darstellen. Kocht man eine gemischte Auflösung von Kali-Resinat und Goldchlorid einige Minuten lang, so erhält man ein röthlich gefärbtes Goldoxyd-Resinat, welches sich in Kali und Ammoniak mit rother Farbe auflöst, sich aber auf Zusatz einer Säure unverändert wieder daraus absetzt.

Zweite Abtheilung. Der von 67procentigem Alkohol

gebliebene Rückstand bildet eine klebende Masse. Der damit gekochte wasserfreie Alkohol zieht daraus viel Alpha- und Betaharz und gleichzeitig noch ein drittes Harz aus, welches wir Gammaharz nennen werden. Mischt man die Alkohol-Lösung mit einer concentrirten Lösung von Kalihydrat in Alkohol, und setzt diese im grossen Ueberschuss hinzu, so erzeugt sich ein Niederschlag von Kali-Resinaten, welcher viel von dem Gammaharz und nur wenig von dem Betaharz enthält. Um diese beiden Harze zu trennen, löst man die Resinate in kochendem Wasser, fällt die Lösung noch ganz heiss durch Schwefelsäure, wäscht den Niederschlag ab und behandelt ihn nach dem Trocknen mit wasserfreiem Alkohol; dieser löst das Betaharz auf und lässt das Gammaharz zurück. Bevor ich dieses Gammaharz beschreibe, wende ich mich erst zu der folgenden Abtheilung, weil diese das meiste von diesem Harz liefert.

**Dritte Abtheilung.** Man lässt den in wasserfreiem Alkohol unlöslichen Rückstand mit der Hälfte seines Gewichts von Kalihydrat, welches man in 76procentigem Alkohol aufgelöst hat, kochen. Hierbei löst sich nur das Kaliresinat des Gammaharzes auf; sättigt man dann die kochhendheisse Auflösung mit Schwefelsäure, so fällt das Gammaharz als ein feines, mehliges Pulver nieder.

*Gammaharz.* Dieses besitzt folgende Eigenschaften: Es ist pulverig und kann nicht geschmolzen werden, ohne nicht zugleich eine Zersetzung zu erleiden. In verschlossenen Gefässen fängt es bei $+350^{0}$ an sich aufzublähen; in Berührung mit Luft verkohlt es sich aber schon bei dieser Temperatur. Es scheint kein gebundenes Wasser zu enthalten. In wasserfreiem Alkohol löst es sich nicht, saugt davon aber eine bestimmte Portion ein und wird dadurch klebend. In Aether und Cajeputöl ist es sehr auflöslich, in Terpenthinöl löst es sich aber erst nach vorgehendem Schmelzen auf. Eine concentrirte Lösung des Gamma-Resinats ist klebend, beim Trocknen bleibt dieses aber als eine durchsichtige, gummiartige Masse, die sich dann nicht wieder, weder in kaltem noch heissem Wasser, auflöst. Dagegen löst sie sich im Wasser, dem man eine kleine Menge von Alkohol zugesetzt hat, und erhält sich in Auflösung, wenn man den Alkohol durch Erhitzen aus der Auflösung abdunstet.

Ein kleiner Ueberschuss von Kali reicht hin, das Resinat in schleimigem Zustande auszufällen. Dagegen wird ein grosser Ueberschuss von Kali erfordert, um es aus seiner Lösung in Alkohol zu fällen. Das Gammaharz löst sich nicht in mehr oder weniger concentrirtem Ammoniak auf; die Auflösung erfolgt aber, wenn man der ammoniakalischen Flüssigkeit ein wenig Alkohol zumischt, worauf der Alkohol und der Ueberschuss von Ammoniak weggedunstet werden können, ohne dass sich die Flüssigkeit trübt. Das Harz fängt nicht eher an sich abzusetzen, als bis die Flüssigkeit zur Syrupsconsistenz verdunstet worden ist; hierbei verflüchtigt sich zugleich Ammoniak, und das Harz nimmt eine gallertartige Beschaffenheit an. Vermischt man eine Lösung des Ammoniak- oder Kali-Resinats mit einer Lösung eines Ammoniaksalzes, so fällt das Harz in gallertartigem Zustand und frei von Ammoniak nieder. Die Verbindungen des Gammaharzes mit Erden und Metalloxyden sind gallertartig und unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether und den Oelen; sie lösen sich aber in kleiner Menge in einer Auflösung des Gammaharzes in Aether.

Vierte Abtheilung. Der Copal-Rückstand der vorhergehenden Abtheilung wurde in der Siedhitze mit 25procentigem Alkohol erschöpft, wobei ein neuer Rückstand blieb, welcher etwa 8 Procent vom angewandten Copal betrug. Schwacher Alhohol löste ein in sehr starkem Alkohol unlösliches Kali-Resinat auf, und diese Lösung erstarrte beim Vermischen mit Chlorwasserstoffsäure zu einer Gelée, die beim Erhitzen mit der darauf schwimmenden Flüssigkeit ein pulveriges Harz absetzte, welches gewaschen und getrocknet wurde. Wir werden es Deltaharz nennen.

Dieses *Deltaharz* bildet ein weisses, mehliges Pulver, welches nicht schmelzbar ist. Bei $+100^{0}$ gibt es ein wenig Wasser aus, bei $+300^{0}$ noch mehr und backt zusammen. In höherer Temperatur bläht es sich auf und verkohlt ohne vorher wirklich zu schmelzen. Von wasserfreiem Alkohol, Aether und Terpenthinöl wird es durchaus nicht aufgelöst und auch nicht verändert; ist es aber in der Wärme erweicht gewesen, so löst es sich in Terpenthinöl auf. Von einer Lösung des kaustischen Kali's in Wasser wird es nicht aufgelöst, aber in Kali-Resinat verwandelt, welches in kochendem

Wasser nicht löslich ist, sich aber, wie wir gesehen haben, in 25procentigem Alkohol auflöst, aus welcher Lösung es sowohl durch Wasser als durch Alkohol in Gestalt einer Gelée gefällt wird. Man kann den Alkohol wegdunsten, ohne dass sich das Kalihydrat aus dem übrig gebliebenen Wasser abscheidet. Die Lösung wird dann beim Verdunsten dick und gallertartig und trocknet zuletzt zu einer rissigen, gummiähnlichen Masse aus, die sich weder in Wasser, noch in starkem Alkohol, wohl aber in 25procentigem Alkohol auflöst. Ammoniak greift das Deltaharz nicht an, ist es aber mit anderen Harzen vermischt, so löst es sich mit diesen in einer ammoniakalischen Flüssigkeit, die Alkohol enthält, auf. Vermischt man eine Lösung des Kali-Resinats mit einem Ammoniaksalz, so wird das Harz gallertartig und frei von Ammoniak ausgeschieden. Die Verbindungen des Deltaharzes mit Erden und Metalloxyden sind, so wie man sie durch doppelte Zersetzung des Kali-Resinats erhält, in feuchtem Zustand gallertartig und unlöslich in Alkohol, Aether und Oelen.

*Epsilonharz.* Der in 25procentigem Alkohol unlösliche Rückstand ist gallertartig und ist ein ganz indifferentes Harz, welches wir Epsilonharz nennen wollen. Während des Trocknens backt es zu einer compacten, unschmelzbaren Masse zusammen, die beim Erhitzen viel Wasser verliert. Dieses Harz ist in Alkohol, Aether und den Oelen unlöslich, und verbindet sich weder mit Basen noch mit Säuren.

Aus dieser Analyse ersieht man, dass die nach der Behandlung des Copals mit kochendem kaustischen Kali beim Erkalten bleibende Flüssigkeit das Alpha- und Betaharz enthält, während sich alle übrigen Harze in der coagulirten Portion befinden. Unverdorben hat die interessante Beobachtung gemacht, dass das Delta- und Epsilonharz, wenn man sie in einer nicht vollgefüllten Flasche unter wasserfreiem, und besonders unter einem mit etwas Aether vermischten Alkohol, aufbewahrt, Sauerstoff absorbiren und sich dabei allmälig in Alpha-, Beta- und Gammaharz verwandeln, so dass nach Verlauf eines Monats kein Delta- und Epsilonharz mehr übrig ist. Der gepulverte Copal selbst erleidet allmälig eine analoge Veränderung. Hieraus kann man schliessen, dass der Copal, so wie er aus dem Baume,

welcher ihn liefert, ausfliesst, nicht alle die erwähnten Harze enthalte, und dass mehrere derselben durch den Einfluss der Luft erzeugt sind.

Unverdorben hat auch den geschmolzenen Copal analysirt. Erhitzt man den Copal, bis er ruhig fliesst, und sich in Terpenthinöl auflöst, so gibt er ein sehr flüchtiges und ein wenig flüchtiges Oel aus, die in der Mitte zwischen flüchtigen Oelen und Brandölen stehen. Am Ende der Destillation enthalten die Producte auch harzige Theile. Der geschmolzene Copal enthält noch Alpha- und Betaharz, die übrigen Harze sind aber darin verändert, und an ihrer Stelle findet man analoge Harze, die aber in Terpenthinöl löslich sind. 67procentiger Alkohol zieht aus geschmolzenem Copal das Alpha- und Betaharz aus. Der Rückstand löst sich beim Kochen mit wasserfreiem Alkohol nicht völlig auf. Die Auflösung trübt sich beim Erkalten, und setzt ein klebendes Harz ab, welches ein wenig Alkohol enthält, sich leicht in Aether und Terpenthinöl auflöst, und der Klasse der mittleren elektronegativen Harze angehört. Der erkaltete und geklärte Alkohol enthält die grösste Portion des geschmolzenen Copals aufgelöst und lässt nach dem Verdunsten das Gammaharz des geschmolzenen Copals zurück. Dieses besitzt folgende Eigenschaften: Es ist in 86procentigem und in wasserfreiem Alkohol sehr auflöslich, so wie auch in Terpenthinöl und den fetten Oelen. Mit der Hälfte seines Gewichts von Alkohol verbunden, bildet es einen Körper, der bei $+ 85^{0}$ ölartig, bei gewöhnlicher Temperatur aber fest, harzig und zerbrechlich ist. In der Wärme verliert dieser Körper den Alkohol, schmilzt, und lässt das Harz rein zurück. Das Gammaharz verbindet sich leicht mit Kali; sein Kali-Resinat ist unlöslich in kalihaltigem Wasser, löst sich aber langsam in kaltem und noch schneller in kochendem Wasser. Auch löst es sich in Alkohol, aber nicht in Aether. In trocknem Zustand gleicht es dem Gummi. Das Gammaharz bildet mit den Erden und Metalloxyden Verbindungen, die bei $+ 100^{0}$ zusammenbacken und sich weder in Aether noch in Oelen auflösen.

Die in kochendem absolutem Alkohol unlösliche Portion des geschmolzenen Copals wird als Deltaharz bezeichnet, und besitzt noch einige der Eigenschaften des Deltaharzes

des nicht geschmolzenen Copals. Es ist hart, glänzend, bei +100° nicht klebend, sehr auflöslich in Aether, Terpenthinöl und den fetten Oelen, bildet mit kochendem Alkohol eine klebrige Verbindung, die sich aber darin nicht auflöst, in der Kälte brüchig ist, und beim Erhitzen den Alkohol wieder verliert. Kali und Ammoniak verbinden sich mit dem Deltaharz, lösen es jedoch nicht auf. Das Kali-Resinat löst sich in Alkohol haltigem Wasser, und bleibt in der Auflösung zurück, selbst wenn man daraus den Alkohol wieder weggedunstet hat. Das Kali-Resinat eines anderen Harzes löst ohne Beihülfe von Alkohol das Kali-Resinat des geschmolzenen Deltaharzes. Dieses Resinat ist wenig auflöslich in wasserfreiem Alkohol und die kleine Portion, welche sich davon in kochendem Alkohol auflöst, setzt sich aus der Lösung beim Erkalten wieder ab. Diese Eigenschaft des Deltaharzes kann man benutzen, um das Deltaharz aus dem Gemisch mit Gammaharz rein zu erhalten, indem man nämlich das Gemisch der Kali-Resinate von beiden mit wasserfreiem Alkohol behandelt, wobei sich das Resinat des Gammaharzes auflöst und das des Deltaharzes zurückbleibt. Begiesst man das letztere Resinat mit einer verdünnten Säure, so sondert sich daraus das Deltaharz in gallertartiger Gestalt ab, und backt beim Erhitzen nicht zusammen. Mit den Erden und Metalloxyden bildet das Deltaharz pulverige Verbindungen, die in Alkohol und Aether unlöslich sind.

Der Copal wird nur zur Anfertigung von Firniss gebraucht.

## Dammarharz.

Unter diesem Namen kommt erst seit einigen Jahren ein Harz im Handel vor, von dem man glaubt, dass es von *Agathis loranthifolia Salisb.*, einem Baum Ostindiens, abstammt. Es ist von Lucanus und Brandes untersucht worden. Es ist durchsichtig, bald farblos, bald schwach gelblich gefärbt, geschmack- und geruchlos. Sein spec. Gewicht variirt zwischen 1,097 und 1,123. Es ist sehr schmelzbar und verbreitet dabei keinen Geruch. In Alkohol löst es sich theilweise, in Aether aber fast vollständig. Terpenthinöl und fette Oele lösen es ohne Rückstand auf. Concentrirte

Schwefelsäure löst es mit rother Farbe auf; Wasser fällt es aus dieser Lösung wieder aus, worauf es aber etwas verschiedene Eigenschaften besitzt. Salpetersäure kann über dieses Harz vollständig abdestillirt werden, ohne dass es in künstlichen Gerbstoff verwandelt wird; $^2/_5$ davon aber sind in Wasser auflöslich geworden, während sich die übrigen $^3/_5$ theilweise in Alkohol und vollständig in Aether auflösen. Kali und Ammoniak üben nur eine schwach auflösende Wirkung auf das Dammarharz aus. Unter Beihülfe von Wärme verbindet es sich mit dem Kali und vermehrt sein Gewicht um 0,167. Das Resinat ist wenig löslich in Wasser und beim Behandeln mit kochendem Wasser bleiben davon $^2/_3$ ungelöst zurück. Ganz anders verhält sich das Harz, wenn man es zuerst in Terpenthinöl auflöst und diese Lösung mit einer Lösung von Kalihydrat kochen lässt, bis alles Terpenthinöl wieder weggedunstet ist. Alsdann erhält man das Kali-Resinat in Wasser und Alkohol ganz auflöslich. Vermischt man dieses Resinat mit den Salzen der Erden und Metalloxyde, so erhält man Niederschläge, woraus Aether ein Harz auszieht und ein Resinat zurücklässt.

Brandes hat bei einer mit dem Dammarharz angestellten Analyse darin gefunden: Spuren von Gummi, eine Säure, die er für Bernsteinsäure hält; zwei Harze, wovon das eine mit kaltem Alkohol ausgezogen werden kann, und 83,1 Proc. des Dammarharzes beträgt; das andere Harz ist unlöslich in Alkohol und beträgt 16,8 Procent. Von diesem letzteren Harze hat Lucanus eine viel grössere Menge gefunden. Das in Alkohol lösliche Harz wollen wir Alphaharz und das andere Betaharz des Dammars nennen.

*Alphaharz.* Das durch Wasser aus der Lösung in Alkohol gefällte Alphaharz enthält vermuthlich eine Portion vom Alkohol und ist in diesem Zustand weich, dunkelgelb und durchsichtig. Gleichzeitig enthält es eine kleine Menge eines flüchtigen Oels, welches ihm einen dem Copaïvabalsam ähnlichen Geruch ertheilt. Durch Kochen mit Wasser oder Schmelzen in gelinder Hitze verliert es den Alkohol und wird hart. Schmilzt man es, so bewirkt der weggehende Alkohol ein Brausen, worauf dann das Harz ruhig fliesst. Zur Auflösung bedarf es weniger als sein gleiches Gewicht wasserfreien Alkohols. In 77procentigem Alkohol löst es

sich

nur unter Beihülfe von Wärme. Es löst sich in Aether, Terpenthinöl, Lavendelöl und in den fetten Oelen. Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure färben es roth und bilden damit gleich gefärbte Auflösungen, worin aber das Harz verändert ist. Verdünnte Phosphorsäure löst in der Wärme eine kleine Menge davon auf. Salpetersäure ertheilt ihm eine dunklere Farbe und zersetzt es.

Das *Betaharz*, auch *Dammarin* genannt, ist in kaltem wasserfreien Alkohol sehr wenig löslich, und wird durch Auflösen des Dammarharzes in kochendem wasserfreien Alkohol erhalten, indem es sich beim Erkalten aus der Lösung absetzt. Es bildet ein schneeweisses, leichtes, voluminöses Pulver, ist schmelzbar und verbrennt mit Flamme, wenn man es anzündet. In der Kälte bedarf es etwa 1000 Th. wasserfreien Alkohols und 40 bis 50 Th. Aethers zur Auflösung. Terpenthinöl löst dagegen die Hälfte seines Gewichts davon auf. Unter Beihülfe von Wärme löst es sich auch in fetten Oelen. Die Säuren üben auf dieses Harz so gut wie keine Wirkung aus. Die kaustischen Alkalien greifen es nicht an.

Das Dammarharz kann in den Künsten nützlich werden. Nach Lucanus liefern 2 Th. von diesem Harze durch Behandlung mit 2½ Th. Terpenthinöl für Gemälde, Zeichnungen, Steindrücke, u. s. w. einen Firniss, der den gewöhnlichen Mastixfirniss bei Weitem übertrifft, indem er durchsichtiger, dauerhafter und weniger gefärbt ist. Wegen der Löslichkeit in Leinöl und Mohnöl eignet sich das Dammarharz auch zur Anfertigung eines Retouchirfirnisses.

## Drachenblut.

Dieses Harz wird durch Einschnitte in *Pterocarpus Draco*, *P. santalinus*, *Dracaena Draco*, und von der reifen Frucht von *Calamus Rotang*, die davon umgeben ist, gewonnen. Es ist von verschiedener Güte. Das beste bildet runde, muskatnussgrosse Stücke, die mit Schilf umgeben sind. Seine Farbe ist dunkelbraun; es gibt ein blutrothes Pulver, ist undurchsichtig, spröde, im Bruche matt, geschmack- und geruchlos, und von 1,196 spec. Gewicht. Es löst sich leicht mit rother Farbe in Alkohol, Aether, flüchtigen und fetten

Oelen auf. Es enthält eine kleine Menge Benzoësäure, nach der es beim Verbrennen riecht. Salpetersäure zerstört seine Farbe, macht es dunkelgelb, und wenn sie zusammen destillirt werden, erhält man 0,06 Benzoësäure sublimirt, und als Rückstand künstlichen Gerbstoff. Schwefelsäure verkohlt dasselbe, ohne Gerbstoff zu bilden. Kaustische Alkalien und Kalkwasser lösen es mit rother Farbe auf.

Nach einer Analyse von Herberger besteht das Drachenblut aus 90,70 Th. eines rothen Harzes, welches er *Draconin* nennt, 2,00 Th. eines fetten Oels, 3,00 Th. Benzoësäure, 1,60 Th. oxalsaurer Kalkerde und 3,70 Th. phosphorsaurer Kalkerde.

Nach Melandri ertheilt das Drachenblut, wenn man es mit Schwefelsäure haltigem Wasser macerirt, diesem eine gelbe Farbe, und es bleibt eine Substanz ungelöst zurück, die er *Dracin* nennt, und als eine Pflanzenbase betrachtet. Dieses Dracin ist schön roth und sehr schmelzbar; man kann es zwischen den Fingern erweichen und in Fäden ziehen. Es schmilzt bei $+ 55^{0}$, ist nach dem Erstarren carmoisinroth, und gibt beim Zerreiben ein zinnoberrothes Pulver. In Alkohol löst es sich leicht auf, und die schön rothe Lösung wird durch Zusatz einer Säure gelb. Vermischt man seine Lösung in Alkohol mit Schwefelsäure und hierauf mit Wasser, so erhält man einen gelben Niederschlag, der aus dem Harz und der Säure zusammengesetzt ist, und welcher, nachdem man ihn durch Wasser von Alkohol und freier Säure befreit hat, sich in einer grossen Menge Wassers mit ebenfalls gelber Farbe auflöst. Die kleinste Menge eines Alkali's, die man zur Sättigung der Säure der Flüssigkeit einmischt, färbt diese roth. Melandri's Meinung, dass dieses Harz als eine Pflanzenbase zu betrachten sei, scheint sich nur auf die Eigenschaft desselben zu gründen, dass es durch Säuren gelb gefärbt wird. Aber die Löslichkeit dieses Harzes in Alkalien ist eine dieser Annahme widersprechende Thatsache.

Das Drachenblut wurde ehemals in der Medicin angewendet, jetzt dient es nur noch als Farbmittel für die Harzfirnisse, die davon eine schön rothe und durchsichtige Farbe bekommen.

## Elemi.

Es fliesst nach gemachten Einschnitten aus, in Westindien aus *Amyris elemifera*, in Ostindien aus *Amyris ceylanica*. Das von letzterer ist das beste, das erstere kommt aber am gewöhnlichsten vor. Es ist ein gelbes, durchsichtiges, etwas weiches und riechendes Harz, das etwas flüchtiges Oel enthält, 1,08 spec. Gewicht hat, und sowohl durch Erwärmen als durch Reiben mit einem spitzen Körper im Dunkeln leuchtend wird. Schwefelsäure verwandelt es in Gerbstoff, und Salpetersäure in eine bittere Substanz, die zwar Metallsalze, aber nicht die Leimauflösung fällt. Nach einer Analyse von Bonastre enthält das Elemi 0,60 eines Harzes, welches durchsichtig ist, und mit Alkohol eine Lösung gibt, die Lackmustinctur röthet; 0,24 eines Harzes, welches sich nur in kochendem Alkohol löst, und sich aus der langsam erkaltenden Lösung krystallinisch absetzt; übrigens ist dieses Harz farblos, pulverig und unlöslich in den Alkalien; 0,125 eines farblosen flüchtigen Oels; 0,02 bitteren Extractivstoffs, und 0,015 fremder Einmengungen. Bonastre erwähnt auch eines krystallinischen, sublimirten Körpers, welchen er zu Ende bei der Destillation der Auflösung des Elemi's in Alkohol erhielt. Dieser Körper reagirte wie eine Säure. — Nach einer Analyse von Rose besteht das krystallisirte Harz, welches übrigens mit Basen nicht verbindbar war, aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 83,25 | — | 20 | — | 83,61 |
| Wasserstoff | 11,24 | — | 32 | — | 10,91 |
| Sauerstoff | 5,41 | — | 1 | — | 5,47 |

Das Elemi wird bei der Bereitung von Firnissen und Pflastern gebraucht.

## Guajak.

Es wird theils durch Einschnitte in *Guajacum officinale* auf Jamaika, Hispaniola und anderen westindischen Inseln, theils durch Ausschmelzen der harzreicheren Holzstücke, und theils durch Ausziehung des geraspelten Holzes mit Alkohol, Vermischen der Auflösung mit Wasser, und Abde-

stilliren des Alkohols gewonnen, in welchem letzteren Falle das Harz rein zurückbleibt. Das meiste im Handel vorkommende ist von selbst ausgeflossen. Es kommt in grossen, unregelmässigen, harten, halbdurchsichtigen Klumpen zu uns, die auswendig dunkelbraun, oder grünlich gelbbraun, auf der inneren glänzenden Bruchfläche aber blaugrün, und mit weissen und braunen Flecken untermischt sind. Sie enthalten öfters eingemengte Stücke von Rinde. Sein spec. Gewicht ist 1,205 bis 1,228. Es schmeckt anfangs süsslich bitter und verursacht nachher Brennen im Schlunde; est ist ohne Geruch, aber beim Erhitzen, oder auf glühende Kohlen gestreut, verbreitet es aromatische Dämpfe. Es erweicht zwischen den Zähnen, obgleich es sich nicht zwischen den Fingern kneten lässt; es lässt sich leicht pulvern, und gibt ein weissgraues, an der Luft allmälich grün werdendes Pulver. Es enthält, nach Buchner, gewöhnlich 80 Procent. Harz, 16½ Procent eingemengte Rinde, 5,1 Proc. in Wasser auflösliches Gummi und 2 Proc. eines scharfen, in Wasser löslichen Extractivstoffs. Es brennt wie die Harze, und riecht dabei angenehm.

Dieses Harz zeichnet sich vor andern dadurch aus, dass es aus der Luft leicht Sauerstoff aufnimmt, seine Farbe verändert und diese Farbe wieder leicht verliert. Dieser Umstand ist die Ursache, dass man die Verhältnisse des Guajakharzes weit mehr als die anderer Harze untersucht hat. Wird sein Pulver der Luft ausgesetzt, so absorbirt es Sauerstoff und wird grün. Ich habe schon im I. Th. p. 170 der Farbenveränderungen erwähnt, welche ein mit Guajaktinctur bestrichenes Papier im Farbenbild des Prisma's erleidet, wobei es in dem violetten Licht grün, und in dem rothen, so wie durch Erwärmung bis zu einem gewissen Grad, wieder gelb wird. Aehnliche Farbenveränderungen zeigt es auch durch Einwirkung chemischer Reagentien, wobei es zugleich blau und braun wird. Alkohol löst 0,9 vom natürlichen Guajakharz auf. Die Auflösung ist braun und wird durch Wasser gefällt, wobei sich aber das Harz lange aufgeschlämmt erhält und als eine Milch durch das Filtrum geht. Aether lässt einen grösseren Rückstand als Alkohol unaufgelöst zurück. Warmes Terpenthinöl löst davon mehr auf, als kaltes, und beim Erkalten setzt sich der Ueberschuss ab.

Die Auflösung wird beim Abdampfen blau, amethystroth, rosenroth, rothbraun und zuletzt braungelb. Von fetten Oelen wird es nicht aufgelöst.

Chlorgas und Chlorwasser färben das Guajakpulver sogleich grün, dann blau und zuletzt braun; wird dann Ammoniak zugesetzt, so wird es wieder grün und löst sich mit grüner Farbe darin auf. In einer Auflösung des Harzes in Alkohol bewirkt Chlor einen blauen Niederschlag. Schwefelsäure löst das Guajakpulver in der Kälte mit rothbrauner Farbe auf; Wasser schlägt daraus ein lilafarbenes Harz nieder. In der Wärme entwickelt sich schwefligsaures Gas, unter Bildung von künstlichem Gerbstoff. Aus der Auflösung in Alkohol schlägt Schwefelsäure das Harz mit grüner Farbe nieder. Salpetersäure von 1,39 spec. Gewicht färbt das Guajakpulver grün und löst es mit Gasentwickelung auf. Die Auflösung wird von Chlorwasserstoffsäure, nicht aber von Schwefelsäure gefällt. Alkalien geben einen braunen, in der Wärme sich wieder auflösenden Niederschlag. Zuletzt bildet sich Oxalsäure. Verdünntere Salpetersäure wird vom Harze zersetzt, ohne dass dieses gänzlich aufgelöst wird; es bleibt nämlich eine harzige, braune Substanz zurück, die von Alkohol und Aether aufgelöst wird, im Feuer animalisch riecht, und nach fortgesetzter Behandlung mit Salpetersäure in einen gerbstoffähnlichen Körper verwandelt wird. Mischt man zu einer Auflösung von Guajak in Alkohol etwas Salpetersäure, die salpetrige Säure enthält, so wird die Tinctur grün. Wasser schlägt daraus ein grünes Harz nieder, während die Auflösung blau wird. Mehr Wasser schlägt ein blaues Harz nieder, die Auflösung wird braun und setzt durch fernere Verdünnung ein braunes Harz ab. Auch unrectificirte und saure Salpeternaphta färbt die Tinctur blau, und fällt ein blaues, bald braun werdendes Harz. Lässt man in eine mit Guajaktinctur benetzte Porzellanschale Stickstoffoxydgas strömen, so wird sie, durch die sich bildende salpetrige Säure, augenblicklich prächtig blau. Chlorwasserstoffsäure fällt die Guajaktinctur mit grauer Farbe, aber von Essigsäure wird sie nicht gefällt.

Das *Guajakharz* löst sich mit der grössten Leichtigkeit in kaustischem Kali, und im Sieden auch in kohlensau-

rem Kali. Mehrere Metallharze färben seine Auflösung in Alkohol blau.

Mit verschiedenen Pflanzen- und Thierstoffen nimmt das Guajakharz eine blaue Farbe an; so z.B. fand Taddei, dass Guajakpulver durch Zusammenreiben mit Pflanzenleim und mit, Pflanzenleim enthaltendem, Mehl blau wird. Blanche fand, dass wenn man von den frischen Wurzeln mehrerer Pflanzen transverselle Scheiben schneidet und darauf Guajaktinctur tropft, sie auch bei Ausschluss der Luft blau werden. Dies zeigte sich mit *Cochlearia Armoracia*, *Symphytum officinale*, *Leontodon Taraxacum*, *Cichorium Intybus*, deren ausgepresster Saft gleichfalls davon blau wurde, *Eryngium campestre*, *Iris germanica*, *Nymphaea alba*, *Solanum tuberosum*, *Inula Helenium*, *Daucus Carota*, *Glycyrrhiza glabra*, *Brassica Napus*, *Arcticum Lappa*, *Colchicum autumnale*, *Saponaria officinalis*, *Fumaria off.*, *Rumex Acetosa*, *Scorzonera hispanica*, *Borrago off.*, *Angelica Archangelica* und *Allium Cepa*. Diese Wurzeln verlieren ihre färbende Eigenschaft sowohl beim Erhitzen bis + 100°, als auch beim Trocknen. Die Wurzeln von *Aspidium Filix Mas*, *Rumex acutus*, *Fragaria Vesca* u. a. zeigten diese Wirkung nicht. Arabisches Gummi, in kaltem Wasser aufgelöst, erzeugt die blaue Farbe nur bei Zutritt der Luft, nicht aber, wenn es in kochendheissem aufgelöst ist; Traganthgummi macht es weder kalt noch warm, blau. Eine Guajaktinctur, welche lange in schlecht verschlossenen Gefässen gestanden, hat ihre blaumachende Eigenschaft verloren. Auch Milch färbt die Tinctur blau, verliert aber diese Eigenschaft durch Aufkochung, ohne sie beim Erkalten wieder zu bekommen, selbst nachdem sie durch Einpressen mit atmosphärischer Luft gesättigt worden ist. Das beim Aufkochen der Milch Abdestillirende färbt die Tinctur nicht. Wird Milch mit Alkohol gefällt, so bläuet nicht die Molke, sondern blos der Niederschlag; aber diese Eigenschaft geht durch Auspressen des Alkohols verloren. Auch durch Zusammenkneten mit Seife wird Guajakpulver blau, aber durch Zusatz von gepulverten trocknen Wurzeln wird diese Wirkung verhindert.

Unverdorben hat das Guajak zweimal analysirt; das erstemal betrachtete er es als ein einziges Harz, dessen

Sättigungscapacität = 3,53 sei. Später fand er, dass es zwei Harze enthält, wovon das eine nur eine sehr geringe Menge ausmacht. Um diese beiden Harze von einander zu trennen, liess Unverdorben das gepulverte Guajak mit Ammoniak digeriren, welches das eine auflöste und das andere zurückliess.

*Alphaharz* des Guajaks, oder das in Ammoniak auflösliche Harz desselben. Dieses beträgt nur eine kleine Menge vom Guajak, löst sich nach allen Verhältnissen in Ammoniak und bildet mit Alkohol gleichfalls leicht eine Lösung, die eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd in Alkohol fällt.

*Betaharz.* Digerirt man das Guajak mit Ammoniak, so absorbirt es von diesem Alkali eine beträchtliche Menge und wird klebend; aber diese Verbindung bedarf mehr als 6000 Theile Wassers zu ihrer Lösung. Das Harz kann aus seiner Verbindung mit Ammoniak durch eine Säure geschieden werden. Es besitzt die bereits vom Guajak, wovon es den Hauptbestandtheil ausmacht, beschriebenen Eigenschaften, löst sich in Alkohol, aber diese Lösung wird nicht durch essigsaures Kupferoxyd gefällt. Im Kali ist es sehr leicht auflöslich und treibt selbst aus dem kohlensauren Kali die Kohlensäure aus. Vermischt man eine Lösung des Kali-Resinats tropfenweise mit einer Lösung von Chloreisen oder Chlorquecksilber, so bildet sich ein blauer Niederschlag, der ein Gemisch eines durch Oxydation entstandenen blauen Harzes mit dem Eisenoxydul oder Quecksilberoxydul-Resinate ist. Alkohol löst davon das blaue Harz auf und lässt die Resinate zurück. Nach der Verdunstung der Lösung in Alkohol hinterbleibt das dunkelblaue Harz, welches durch Schmelzen braun und dem Guajak ganz analog wird. Durch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure verliert das Harz die blaue Farbe. Es löst sich aber darin nicht auf. Kali löst es auf und zerstört seine Farbe. Unter dem Einflusse desoxydirender Körper kehrt das blaue Harz in den Zustand von Betaharz wieder zurück; durch Oxydation verwandelt es sich dagegen in ein anderes braunes Harz.

Verdunstet man eine Lösung des Guajaks in Alkohol bis zur Trockne, schmilzt das hinterbliebene Harz in gelin-

der Wärme, um daraus allen Alkohol auszutreiben, löst es dann bis zur Sättigung in kaustischem Kali auf, und setzt diese Lösung tropfenweise zu einer verdünnten Lösung von Goldchlorid mit der Vorsicht, dass nicht alles Gold ausgefällt wird, so bildet sich ein blauer Niederschlag, der durch Erhitzung pulverig und durch Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure violett wird. Dieser Niederschlag ist eine Verbindung von Goldoxyd mit Harz, und analog den Verbindungen, welche das Alphaharz des Terpenthins mit den Oxyden von Gold und Silber bildet, indem sie, gleichwie diese, die Eigenschaften eines besondern einfachen Harzes besitzt. Von Kali wird sie mit purpurrother Farbe aufgelöst; das so erhaltene Resinat ist unlöslich in Alkohol und Aether, und durch Alkohol aus seiner Lösung in Wasser fällbar. Dieses Kali-Resinat kann angewendet werden, um durch doppelte Zersetzung die analogen Verbindungen mit den Erden und Metalloxyden darzustellen. Beim Erhitzen des goldhaltigen Kali-Resinats mit Alkohol findet Zersetzung Statt, das Gold scheidet sich in metallischem Zustande als ein dunkelgelbes Pulver ab, und der Alkohol enthält dann eine Verbindung von Kali mit drei verschiedenen Harzen, die alle elektronegativer sind, als das Betaharz des Guajaks. Unverdorben hat die Eigenschaften dieser Harze studirt, aber sie bieten nicht hinreichendes Interesse dar, um hier aufgenommen zu werden. Das mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd gekochte Silberoxyd-Resinat bildet ein dem goldhaltigen Harze analoges silberhaltiges Harz, welches in Kali auflöslich ist. Das silberhaltige Kali-Resinat bildet mit Wasser eine dunkelbraune Auflösung, die beim Verdunsten eine schwarze, gummiähnliche Masse zurücklässt. Durch Erhitzen mit Alkohol wird dieses Resinat zersetzt, wobei sich das Silber in metallischem Zustand ausscheidet.

Das Guajakharz gehört zu den wirksameren Heilmitteln, und wird daher viel in der Heilkunde angewendet. Es wird nicht selten durch Zusammenschmelzen mit Colophon verfälscht, was sich leicht bei der Auflösung in kaustischem Kali entdecken lässt, worin sich das reine Guajakharz klar, das colophonhaltige aber trübe auflöst, so lange nämlich die Flüssigkeit freies Kali enthält, worin das Colophonkali schwer löslich ist.

## Gummilack.

Es wird von *Ficus indica* und *religiosa*, so wie von *Zizyphus Jujuba* erzeugt, indem ein Insect, *Coccus Ficus*, Stiche in die kleineren Zweige oder Aeste des Baumes macht, wonach das Harz als eine milchige Flüssigkeit ausfliesst. In dieser gehen die Geschlechtsverrichtungen des Insectes vor, und die rothgefärbten Weibchen bleiben darin eingeschlossen zurück, worauf die Masse allmälich erhärtet. Die mit Harz und der Coccusbrut umklebten, und alsdann abgeschnittenen Zweige bekommen den Namen *Stocklack* (vom englischen Stick-lac), *Lacca in ramulis* oder *baculis*. Diese Masse wird gröblich zerstossen und die Holzstücke weggenommen, worauf die von dem Insecte herrührende rothe Farbe durch Kochen mit einer schwachen Auflösung von kohlensaurem Natron ausgezogen wird, wodurch rothe Farben entstehen, die ich weiter unten beim Farbstoff der Coccusarten anführen werde. Die so ausgekochten Körner werden nun Körnerlack (englisch Seed-lac), *Lacca in granis*, genannt. Dieser wird dann geschmolzen, durch einen langen und schmalen leinenen Beutel geseiht, und das geschmolzene, durchfliessende, zähe Harz auf Pisangblättern (*Musa paradisiaca*) aufgefangen; während es noch weich ist, wird es zwischen zwei Blättern in dünne Scheiben gepresst, und bekommt nun den Namen Schellack (engl. Shell-lac), *Lacca in tabulis*. In allen diesen Formen, am gewöhnlichsten aber in der letzteren, kommt es in den Handel. Es besteht hauptsächlich aus einem Harz, gemengt aber mit fremden Substanzen; im Schellack ist es am reinsten, enthält aber noch Farbstoff, eine gewisse Menge einer wachsartigen Substanz, und auch, wie man gefunden zu haben glaubt, Pflanzenleim. Hatchett hat die Menge der verschiedenen Bestandtheile in den verschiedenen Zuständen des Gummilacks zu bestimmen gesucht:

| | Harz. | Farbstoff. | Wachs. | Pflanzenleim. | Schmutz. | Verlust. |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Stocklack | 68,0 | 10,0 | 6,0 | 5,5 | 6,5 | 4,0 |
| Körnerlack | 88,5 | 2,5 | 4,5 | 2,0 | — | 2,5 |
| Schelllack | 90,5 | 0,5 | 4,0 | 2,8 | — | 1,8 |

John hat, wie es scheint, noch näher das Bestandtheils-

Verhältniss des Körnerlacks untersucht. Er fand in 100 Th.: Harz, wovon ein Theil in Aether unauflöslich, 66,65, eine von ihm Lackstoff genannte Substanz 16,7, Coccusfarbstoff 3,75, Extract 3,92, Stocklacksäure 0,62, durch Farbstoff geröthete Insectenhäute (Chitin) 2,08, wachsartiges Fett 1,67, Salze (stocklacksaures und schwefelsaures Kali, Kochsalz und Knochenerde) 1,04, eingemengter Sand und Erde 0,62, Verlust 3,96.

Auch Unverdorben hat das Gummilack und die darin enthaltenen Harze untersucht. Das Resultat seiner Arbeit werde ich erst nach Beschreibung der allgemeinen Eigenschaften des ganzen Gummilacks mittheilen.

Unter den Bestandtheilen desselben ist das Harz der hauptsächlichst anwendbare. Man erhält es durch Auflösung des Gummilacks in kaltem Spiritus und Abfiltriren des zurückgebliebenen, graugelben, pulverigen Rückstandes. Aus der Auflösung ausgeschieden und geschmolzen, ist es braun, durchscheinend, hart, spröde und von 1,139 spec. Gewicht. Beim Erhitzen schmilzt es und ist dickflüssig; riecht dabei aromatisch. Von Alkohol wird es in allen Proportionen aufgelöst; aber in Alkohol von einem gewissen Wassergehalt erweicht es und geht, ohne sich aufzulösen, zusammen. Nach John's Versuchen besteht es aus zwei Harzen, von denen das eine in Alkohol, Aether und flüchtigen und fetten Oelen leicht auflöslich ist, während das andere sich in kaltem Alkohol schwer, und in Aether und flüchtigen Oelen gar nicht auflöst. Zu concentrirten Säuren verhält es sich wie die Harze im Allgemeinen. Dagegen löst es sich leicht in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure auf. Das Gummilackharz verbindet sich begierig mit Salzbasen. Wird Gummilack mit einer Auflösung von kaustischem Kali digerirt, so löst es sich auf, und es verschwindet zuletzt der alkalische Geschmack der Auflösung gänzlich. Dieselbe ist nach dem Filtriren dunkelroth und trocknet zu einer durchsichtigen, klaren, rothbraunen und glänzenden Masse ein, die mit Leichtigkeit sowohl von Wasser als von Alkohol aufgenommen wird. Sie hat einen bitteren und balsamischen Geschmack, und ihre Auflösung wird nicht von überschüssigem Alkali gefällt. Wird Gummilack mit einer Auflösung von Pottasche gekocht, so schmilzt es darin, und das Alkali zieht

einen Theil seines Farbstoffs aus. Wird das Kochen lange genug fortgesetzt, so verwandelt sich das geschmolzene Harz in Gummilack-Kali, das sich aber nicht im Geringsten in der concentrirten Lauge auflöst, und welche nach dem Erkalten durch Uebersättigung mit Säure grösstentheils die Farbe verliert, ohne dass sich etwas ausscheidet. Das Harz dagegen, mit kaltem Wasser von anhängender Mutterlauge befreit, löst sich leicht in kochendem Wasser auf, und bleibt, wenn es nicht allzusehr mit kohlensaurem Kali verunreinigt ist, aufgelöst; im anderen Fall gesteht es beim Erkalten. Zu Natron verhält sich das Gummilack wie zum Kali. Wird Gummilack in einem verschlossenen Gefässe mit wenigem concentrirten Ammoniak übergossen und 12 Stunden lang an einem warmen Ort gelassen, so quillt das Harz zu einem gelatinösen Klumpen auf, der sich nachher vollkommen in warmem Wasser auflöst, mit Hinterlassung von Wachs und Insectendecken, die man abfiltriren kann. Wird diese Auflösung abgedampft, so concentrirt sie sich immer mehr, ohne gefällt zu werden, und hinterlässt nach völligem Eintrocknen eine durchsichtige, harte Substanz, welche dem Gummilack ähnlich und in Wasser unauflöslich ist. Sie besteht aus Harz, verbunden mit einer geringeren, aber bestimmten Quantität Ammoniak, und unterscheidet sich von dem ammoniakfreien Harz dadurch, dass sie durch längeres Benetzen mit Wasser wie Leim aufquillt, ohne sich aber aufzulösen. — Mischt man zu einer Auflösung von Salmiak Gummilack-Kali, so entsteht ein Niederschlag, der auf das Filtrum genommen und von den Salzen wit kaltem Wasser, worin er fast unauflöslich ist, ausgewaschen werden kann. Wird aber dieser Niederschlag nach gehörigem Auswaschen bei +50° bis 60° mit Wasser digerirt, so löst er sich vollständig auf und ist neutrales Gummilack-Ammoniak. Nach längerer Zeit gelatinirt die Auflösung. Die Auflösung des Gummilacks in Ammoniak kann als eine Art Lackfirniss für solche Gegenstäude angewendet werden, die nur kurze Zeit, z. B. nicht länger als eine bis zwei Stunden, dem Wasser ausgesetzt werden. Sie lässt einen sehr glänzenden Ueberzug zurück, der sich schleifen und poliren lässt, und der durch Zusatz von Terpenthin-Ammoniak weniger Neigung hat, mit der Zeit Sprünge zu bekommen.

Die alkalischen Auflösungen des Gummilacks haben alle eine viel dunklere Farbe, als die Auflösung in Alkohol. Die Ursache hiervon ist die Reaction des Alkali's auf den Farbstoff. Diese Farbe kann aber zerstört werden, wenn man in eine alkalische, mit Gummilack gesättigte Auflösung Chlorgas leitet, wodurch die Farbe des Harzes, in dem Augenblick, wo es sich von der Base trennt, zerstört wird. Der Niederschlag, wenn er so lange in der Flüssigkeit gelassen wird, bis diese einen Ueberschuss von Chlor enthält, ist ganz weiss, und bleibt es auch nach dem Auswaschen und Trocknen*). Von Alkohol wird es mit schwach hellgelber Farbe aufgelöst, mit Zurücklassung einer unten zu erwähnenden Substanz. Diese Auflösung in Alkohol gibt einen vortrefflichen hellen Firniss, wenn sie, wie ich bei den Firnissen anführen werde, mit Terpenthin und Mastix versetzt wird. Wird Gummilack aus seinen alkalischen Auflösungen durch eine Säure gefällt, so entsteht ein flockiger, graubrauner Niederschlag, welcher, noch in der Flüssigkeit suspendirt, durch eingeleitetes Chlor gebleicht werden kann, wodurch eine viel reichere Ausbeute von in Alkohol löslichem gebleichtem Harz erhalten wird, als wenn man das Chlor in die Auflösung des Resinats leitet, wobei sich 1 Theil des Harzes verändert. Das durch eine Säure aus der Resinat-Auflösung gefällte Harz backt beim Trocknen, selbst bei gewöhnlicher Temperatur, zu einer Masse mit glasigem Bruch zusammen, die aber lange weich und biegsam bleibt, und eine Verbindung von Gummilackharz mit Wasser ist. Beim Schmelzen geht Wasser unter Aufblähen weg. Dieser Niederschlag löst sich ohne Rückstand in Alkohol auf.

Das Gummilack wird mit Hülfe von Wärme sehr leicht in einer Auflösung von Borax aufgelöst.

Unverdorben hat das Gummilack analysirt und darin eine grosse Anzahl von besonderen Substanzen gefunden, nehmlich 1) ein in Alkohol und Aether lösliches Harz, welches wir Alphaharz des Gummilacks nennen wollen; 2) ein in Alkohol, aber nicht in Aether lösliches Harz, wel-

*) Ein durch Säure gefälltes Gummilack wird höchst unvollkommen von Chlor gebleicht. Das Bleichen muss, wenn es gelingen soll, gerade in dem Augenblick, wo sich das Harz ausscheidet, geschehen.

ches wir Betaharz nennen; 3) einen harzähnlichen Körper, der in kaltem Alkohol wenig löslich ist, und den wir Epsilonharz nennen; 4) ein krystallirbares Harz, welches wir mit Gammaharz bezeichnen; 5) ein nicht krystallisirbares, in Alkohol und Aether, aber nicht in Petroleum lösliches Harz, welches den Namen Deltaharz erhalten soll; 6) nicht verseifbares Coccusfett, so wie Oelsäure und Margarinsäure; 7) Wachs; 8) John's Lackstoff, den man jedoch nicht in dem Schelllack findet; 9) extractiven Farbstoff. Folgendes ist der Gang seiner Analyse:

A. Wenn man den gereinigten Körnerlack mit kochendem 67 procentigen Alkohol erschöpft und die Lösung jedesmal noch ganz heiss filtrirt, so setzt sich während dem Erkalten ein gallertartiger Körper ab, dessen Menge etwa 8 Procent vom angewandten Körnerlack beträgt. Dieser ist das Gammaharz. Der Alkohol lässt ohngefähr 8 Procent ungelöst zurück. Auf diesen Rückstand werden wir weiter unten wieder zurückkommen. Zuerst wollen wir die Zusammensetzung der erkalteten Alkohollösung betrachten.

Diese Lösung wird filtrirt, mit einem gleichen Volum Wassers vermischt, der Alkohol aus dem Gemisch abdestillirt und der wässrige Rückstand zur Trockne verdunstet. Das zurückgebliebene Harz wird mit Wasser ausgezogen; dieses löst eine Verbindung von Harz auf, die das Alphaharz enthält, welches man durch Phosphorsäure aus der Lösung ausfällt und wohl auswäscht. Unverdorben gibt in seiner Abhandlung nicht an, womit das Alphaharz in der Lösung, woraus es durch Phosphorsäure gefällt wird, verbunden ist.

Das *Alphaharz* besitzt folgende Eigenschaften: Es ist braun, leicht schmelzbar, leicht auflöslich in 67 procentigem Alkohol und in Aether. (Der Aether löst es jedoch nicht völlig auf, sondern lässt einen Theil zurück, welcher ein besonderes Harz zu sein scheint, das sich in 67 procentigem Alkohol und in kaustischem Kali auflöst. Andere Eigenschaften sind davon nicht untersucht worden.) Die Lösung in Aether lässt nach dem Verdunsten das Alphaharz rein zurück. Es löst sich in kaustischem Kali mit violetter Farbe. Seine Lösung in Alkohol wird durch die essigsauren Salze von Kupferoxyd und Bleioxyd gefällt, und die nieder-

gefallenen Resinate von Kupferoxyd und Bleioxyd backen in kochendem Wasser zusammen, und lösen sich weder in Alkohol noch Aether. Unverdorben führt an, dass das Alpharesinat vom Kali durch Erhitzen in der Art zersetzt werde, dass ein Drittheil des Harzes in Oelsäure und Margarinsäure verwandelt werde. Das Alphaharz beträgt nur die Hälfte vom Gewicht des Gummilacks.

C. Der in Wasser unlösliche Antheil des bei der Destillation der mit Wasser vermischten Lösung in Alkohol erhaltenen Rückstandes wird in einem gleichen Volum wasserfreien Alkohols aufgelöst, die Lösung mit ihrer 8fachen Menge Aethers vermischt; hierbei erhält man einen klebrigen Niederschlag in reichlicher Menge, der eine Verbindung des Betaharzes mit Aether ist, und welcher durch Verdunstung des Aethers seine theerartige Beschaffenheit verliert. Das Gummilack enthält von diesem Harze 0,7.

Das *Betaharz*, so wie es auf die eben beschriebene Weise erhalten wird, besitzt folgende Eigenschaften: Nach Verdunstung des Aethers ist es hart, löst sich in kaltem 75-procentigem und stärkerem Alkohol auf. Vermischt man die Lösung mit Wasser und erhitzt sie, so fällt das Harz in Gestalt einer festen Gallert nieder. In kochendem Wasser backt diese zu einer harzartigen Masse zusammen. Beim Erhitzen schmilzt es, bläht sich dann auf und verbreitet einen Geruch wie geschmolzenes Gummilack. Es gehört zu derjenigen Klasse von Harzen, die essigsaures Kupferoxyd fällen; der Niederschlag ist pulverig, und löslich in Aether und den Oelen, aber unlöslich in Alkohol. Die Lösung des Betaharzes in Alkohol zersetzt die kohlensaure Talkerde und löst die Talkerde auf. Das mit Hülfe der wässrigen Auflösung durch doppelte Zersetzung erhaltene Talkerde-Resinat ist dagegen unlöslich in Alkohol. Das Kali-Resinat löst sich leicht in Wasser und wird aus dieser Auflösung nicht durch überschüssiges Kali gefällt. Vermischt man seine Lösung mit Lösungen der Erd- und Metallsalze, so fallen bräunliche und pulverige Verbindungen nieder, die in Alkohol, Aether und den Oelen unlöslich sind.

Nach Unverdorben theilt dieses Harz mit dem Alphaharz die besondere Eigenschaft, sich ohne Veränderung in kaltem kaustischen Kali aufzulösen, und darin theilweise in

Oelsäure und Margarinsäure verwandelt zu werden, wenn man die Lösung kochen lässt. Diese Beobachtung beweist er dadurch, dass die in kaltem Kali gemachte Auflösung beim Vermischen mit einer Säure das Harz unverändert ausscheidet; dass aber nach dem Kochen durch Säuren darin ein brauner, klebriger Niederschlag entsteht. Löst man diesen Niederschlag in Kali, vermischt die Lösung mit essigsaurem Bleioxyd, und kocht den dadurch entstandenen Niederschlag mit 67procentigem Alkohol, so erhält man eine strohgelbe Auflösung, aus welcher Chlorwasserstoffsäure Chlorblei fällt. Die verdunstete Flüssigkeit hinterlässt ein Gemisch von Harz und fetten Säuren, woraus dann Petroleum die letzteren auszieht und das Harz zurücklässt. Nach Verdunstung des Petroleums bleiben die Säuren zurück. — In der Thierchemie werden wir sehen, dass die verschiedenen Coccusspecies viel eines leicht zu verseifenden Fettes enthalten. Möglich wäre es daher wohl, dass die erhaltenen fetten Säuren vielmehr durch die Verseifung eines mit dem Harze verbundenen Fetts entstanden sind, als durch Zersetzung des Harzes selbst.

D. Die ätherische Auflösung, woraus sich das Betaharz ausgeschieden hat, wird mit Wasser vermischt und destillirt, dabei bleibt ein Harz zurück, welches man trocknet, in einer sehr kleinen Menge Aethers auflöst, und diese Lösung mit einem gleichen Volum Petroleums vermischt; hierauf dunstet man den Aether weg. Der grösste Theil des Harzes scheidet sich dann aus dem Petroleum ab, während darin das Coccusfett und sehr wenig Harz gelöst bleiben. Die Menge des ausgeschiedenen Harzes beträgt nicht mehr als 2 Procent vom Gummilack und ist ein Gemisch von Gamma- und Deltaharz, die man von einander scheidet, indem man sie in der möglichst kleinsten Menge Kali's auflöst, und das erhaltene Kali-Resinat mit schwefelsaurer Talkerde fällt. Durch Digestion dieses Niederschlags mit kaustischem Kali zersetzt sich das Kali-Resinat des Deltaharzes, und es löst sich dieses Harz auf, während ein basisches Talkerde-Resinat des Gammaharzes als ein violettes Pulver zurückbleibt. Hierauf scheidet man die Harze aus ihren Verbindungen mit Basen mittelst Chlorwasserstoffsäure ab.

Das *Gammaharz* besitzt folgende Eigenschaften: Im ge-

schmolzenen Zustand ist es bei durchfallendem Lichte röthlich braungelb, bei auffallendem Lichte aber schwarz gefärbt, übrigens gleicht es einem Harze. Durch langsames Erkalten oder durch freiwilliges Verdunsten seiner Lösung in Alkohol oder Aether scheidet es sich in nadelförmigen Krystallen aus, die eine orangegelbe Farbe besitzen; die Krystalle werden besonders voluminös, wenn man der ätherischen Auflösung Chlorwasserstoffsäure beimischt, die sich jedoch nicht mit dem Harze verbindet. Bei $+15^0$ bedarf das Gammaharz gleicher Mengen von Aether und Alkohol zur Auflösung, nämlich etwa 20 Theile. In der Wärme lösen diese Flüssigkeiten viel grössere Mengen auf. Terpenthinöl löst es in der Kälte schwierig auf, aber leichter in der Wärme, worauf es sich aus der warmen Auflösung in krystallinischen Flocken wieder abscheidet. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe auf und zersetzt es nur in der Siedhitze. Concentrirte Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure lösen davon nur eine kleine Menge auf, die durch Wasser wieder ausgefällt wird. In der Wärme wird es durch Salpetersäure zersetzt. Das Gammaharz gehört zu den stark elektronegativen Harzen. Es bildet mit ungefärbten Basen Verbindungen, die in neutralem Zustand violett und bei Ueberschuss von Harz braun sind. Hieraus erklärt es sich, warum einige violette Verbindungen an der Luft braun werden, indem sich die Kohlensäure derselben mit der Base verbindet; die violette Farbe kann durch eine, das Harz sättigende neue Menge von Base wieder hergestellt werden, welches besonders bei den Alkali-Resinaten sichtbar ist. Das Kali-Resinat löst sich leicht in Wasser, und man kann der Auflösung einen gewissen Ueberschuss von Alkali beimischen, ohne dass sich das Resinat daraus abscheidet. Durch eine grössere Menge von Alkali wird es aber daraus abgeschieden. Beim Trocknen bekommt das Kali-Resinat ein Gummi ähnliches Ansehen. In kochendem Alkohol ist das Kali-Resinat auflöslich, aus der erkaltenden Auflösung setzt es sich aber in gallertartigem Zustand wieder ab, so dass nur $1/_{20}$ davon aufgelöst bleibt. Aether löst es nicht auf, benimmt ihm aber die Eigenschaft, mit Wasser eine rothe Auflösung zu bilden. U n v e r d o r b e n glaubt, dass der Aether eine Veränderung in der Zusammensetzung des Harzes bewirke, wiewohl es wahrscheinlicher ist, dass der

Aether

Aether eine mit dem Harz verbundene, rothfärbende Substanz auflöst. Hierauf löst sich nämlich das Kali-Resinat mit brauner Farbe in Wasser auf. Das Kali-Resinat bildet in den Auflösungen der Erd- und Metallsalze Niederschläge, die violett gefärbt sind, wenn die darin gebundene Base farblos ist, die aber eine rothbraune Farbe haben, wenn diese Basen gefärbt sind. Die Niederschläge sind pulverig, in Aether und Alkohol unlöslich und, mit Ausnahme des Talkerde-Resinats, durch Kalihydrat zersetzbar. Das Talkerde-Resinat erhält man durch doppelte Zersetzung, indem man eine Lösung des Gammaharzes mit kohlensaurer Talkerde kochen lässt, wobei es sich als ein violettes Pulver abscheidet. Es kann auch dargestellt werden, wenn man eine Lösung des Gammaharzes in Alkohol mit einer Lösung von essigsaurer Talkerde in Alkohol vermischt. In diesem Fall scheidet sich das Resinat in ölartigem Zustande aus, und enthält sowohl überschüssiges Harz als auch gebundenen Alkohol.

Das Gammaharz kann aus dem Gummilack ausgezogen werden, ohne dass man lange analytische Operationen nöthig hat. Es reicht hin, eine Lösung des Gummilacks in Alkohol mit kohlensaurer Talkerde zu kochen, wobei sich das Harz in Verbindung mit Talkerde daraus niederschlägt, und sich dem Ueberschuss von Talkerde beimischt. Man kann auch eine Auflösung des Gummilacks in Kali mit schwefelsaurer Talkerde fällen, und den Niederschlag mit Kalihydrat behandeln, worin sich die anderen Harze auflösen.

Das *Deltaharz* ist nicht ganz hart, sondern behält seine Biegsamkeit bei, und scheint Coccusfett zu enthalten. Bis zu + 100° erhitzt, schmilzt es ganz ruhig. In Alkohol und Aether ist es sehr leicht auflöslich. Kali und Ammoniak lösen es mit brauner Farbe auf. Während der Verdunstung verflüchtigt sich das Ammoniak fast vollständig. Kali fällt das Kali-Resinat aus seiner concentrirten Auflösung; der Niederschlag ist braun und klebrig. — Das Kupferoxyd-Resinat ist pulverig und löst sich gar nicht in Aether.

E. Jetzt wollen wir zu dem Körper zurückkehren, welcher sich aus der kochenden Lösung des Gummilacks in Alkohol (Man sehe A) während des Erkaltens niederschlägt. Nach dem Abwaschen mit Alkohol und Trocknen ist dieser

Körper hart, porös, braun und harzähnlich. Wir wollen ihn *Epsilonharz* des Gummilacks nennen, weil er mit einem Harz mehr Aehnlichkeit hat, als mit irgend einer anderen Pflanzensubstanz. Das Epsilonharz kann in kochendem Wasser zusammengeknetet werden, schmilzt aber erst in höherer Temperatur; beim Schmelzen wird es zersetzt und in ein wahres Harz verwandelt. Alkohol, Aether und flüchtige Oele lösen es in der Kälte nicht auf. Kali löst es auf mit brauner Farbe, wobei sich nach Unverdorben ein Theil des Harzes zersetzt, insofern Säuren aus der Auflösung einen theerartigen Körper fällen, aus welchem Aether fette Säuren und Harz auszieht. Setzt man zu der so erhaltenen Auflösung in Aether Petroleum, so schlägt sich das Harz nieder, und die Säuren bleiben allein in der Lösung zurück. Eben so löst sich das Epsilonharz in dem mit ein wenig Alkohol vermischten Ammoniak; aber diese Lösung enthält ebenfalls ölsaures und margarinsaures Ammoniak. Das Kupferoxyd-Resinat ist braun und in Aether unlöslich.

F. Die in kochendem Alkohol unlösliche Portion des Gummilacks ist John's Lackstoff, der unter andern ein wenig Wachs, Harz, Fett, so wie auch fremde Einmischungen, als Holzstückchen, Coccushüllen, u. s. w. enthält. Durch Digestion mit Petroleum oder Aether kann daraus das Wachs ausgezogen werden. Darauf löst man den Lackstoff bei gelinder Digestion in 67procentigem Alkohol, der vorher mit ein wenig Chlorwasserstoffsäure vermischt ist, auf. Dann vermischt man die Lösung mit Wasser und destillirt den Alkohol daraus ab, wobei der Lackstoff mit einer kleinen Menge Harz zurückbleibt. Getrocknet lässt man es nun mit Aether und darauf mit Alkohol kochen, die daraus das Harz auflösen. Der Alkohol löst vorzüglich das Betaharz auf. Der Lackstoff bleibt dann ganz zurück.

Nach John erhält man den Lackstoff, wiewohl nicht vollkommen rein, wenn Gummilack in kaltem Spiritus aufgelöst, und der Rückstand zuerst mit Wasser und nachher mit warmem Alkohol, welcher das Wachs auflöst, behandelt wird, worauf man das Unaufgelöste von den Insectentheilen abschlämmt. So dargestellt bildet er eine gelbliche, durchscheinende Masse, die in der Wärme, ohne zu schmelzen, erhärtet und in kochendem Wasser erweicht. Getrocknet,

wird er braun, hart und rauh. Er löst sich nicht in Aether auf, welcher, so wie Alkohol, denselben nur zu einer farblosen, gallertartigen Substanz aufweicht. Versucht man, ihn zu schmelzen, so zersetzt er sich, raucht und verbreitet den eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch des Gummilacks. Er ist schwerer als Wasser, und gibt bei der Destillation, nach John, kein Ammoniak. Mit Salpetersäure gibt er Oxalsäure und keine bittere Substanz. Im Kochen wird er von kaustischem Alkali mit hellgelber Farbe aufgelöst und daraus durch Säuren niedergeschlagen. Der Niederschlag hat alle Charaktere des Gummilackharzes und ist in Spiritus auflöslich. Aus diesem Grunde erhält man diese Substanz nicht beim Auflösen von Gummilack in Alkali; denn das aus dieser Auflösung durch Säuren gefällte Harz löst sich vollständig und ohne Rückstand in Alkohol auf.

Der nach der Methode von Unverdorben erhaltene Lackstoff besitzt folgende Eigenschaften: Er ist bräunlich, brüchig, durchsichtig, hautartig zusammengebacken, und gleicht einem Harz mehr, als irgend einer andern Substanz. Bei + 100° wird er cohaerenter, schmilzt aber erst in höherer Temperatur, indem er sich aufbläht und einen Geruch wie Gummilack verbreitet, worauf er in seiner Zusammensetzung verändert ist. In Alkohol und Aether schwillt er zwar ein wenig auf, löst sich aber darin nicht auf. Eben so ist er auch in fetten Oelen auflöslich. Der mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure geschärfte Alkohol löst ihn nur bei Digestion auf, und Wasser fällt ihn daraus unverändert wieder aus. Sättigt man aber die Säure in der Auflösung mit kohlensaurer Kalkerde, so verwandelt sich der Lackstoff, anstatt gefällt zu werden, in zwei in Alkohol lösliche Harze, die einige Aehnlichkeit mit dem Alpha- und Betaharz des Gummilacks haben. Concentrirte Essigsäure löst sowohl für sich, als mit Alkohol den Lackstoff nicht auf. Kaustisches Kali löst ihn beim Erhitzen auf und verwandelt ihn in Alpha- und Betaharz; fügt man Alkohol zu der Lösung in Kali, so geht diese Veränderung schon in der Kälte vor. — Schon vorhin habe ich erwähnt, dass, wenn man eine Lösung des Gummilacks in Alkali fällt und dadurch ausbleicht, indem man einen Strom von Chlorgas durchstreichen lässt, das Harz einen gallertartigen, in kaltem Alkohol unlöslichen Körper enthält. Dieser

6*

Körper ist farbenlos, bräunt sich beim Trocknen und geht unter dem Einfluss von Alkalien wieder in Gummilack über, ganz so wie der Lackstoff. Aber dieser Körper ist in einem mit Chlorwasserstoffsäure versetzten Alkohol nicht löslich, wodurch er sich von dem Lackstoff unterscheidet. Es ist also offenbar, dass das Epsilonharz, der Lackstoff und dieser Körper viel Aehnlichkeit mit einander haben.

Das sogenannte Wachs erhält man am besten beim Auflösen von Gummilack in Alkali, wobei es in Gestalt einer weissen, pulverigen, nach dem Trocknen erdig erscheinenden Substanz zurückbleibt. Es wird von kochendem Alkohol aufgelöst, und diese Auflösung gesteht beim Erkalten zu einer halbdurchsichtigen Gallert. Es verbindet sich nicht mit Alkali, wovon selbst die concentrirte und kochende Auflösung nur sehr wenig aufnimmt, das Säuren wieder unverändert niederschlagen. Es schmilzt zu einem klaren gelben Liquidum, welches beim Erstarren undurchsichtig wird. Im luftleeren Raum destillirt es unverändert über; bei Zutritt der Luft zersetzt es sich etwas, indem sich zugleich ein in Alkohol unauflösliches brenzliches Oel bildet. Auf Papier geschmolzen, macht es einen Fettfleck. Seine Eigenschaft, sich nicht mit Alkali zu verbinden, unterscheidet es vom Wachse.

*Lacksäure.* Diese Säure ist von John im Stocklack gefunden worden, aus dem er sie auf folgende Weise auszog: Das rohe Schellack wurde in Alkohol gelöst, die Auflösung filtrirt und mit siedend heissem Wasser vermischt; das dadurch niedergeschlagene Harz wurde abfiltrirt und die Flüssigkeit abgedampft. Die zurückbleibende Masse wurde gepulvert und entweder mit Aether übergossen, welcher die Säure auflöste, die nach dem Abdestilliren des Aethers farblos zurückblieb, oder auch in wenigem Alkohol aufgelöst, welche Auflösung nachher mit Aether gefällt, filtrirt und abgedampft wurde; aber in diesem Falle wurde die Säure gefärbt erhalten. Sie wurde nun in Wasser gelöst, mit Bleiauflösung gefällt, und das lacksaure Bleioxyd durch Schwefelsäure oder durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt und die Säure zum freiwilligen Verdunsten hingestellt, wobei sie in körnigen Krystallen anschoss. Sie wird an der Luft feucht, schmeckt sauer, fällt weder Kalk- noch Baryt-Salze, wohl aber Blei- und Quecksilber-Salze. Eisenoxydsalze werden

davon mit weisser Farbe gefällt. Mit den Alkalien und mit Kalkerde gibt sie zerfliessende, auch in Alkohol lösliche Salze.

Die Anwendung des Gummilacks, auch abgesehen von der des darin enthaltenen Farbstoffs, ist sehr gross. Es macht die Basis des Siegellacks aus, wozu es sich deshalb vorzugsweise vor anderen Harzen eignet, weil es hart ist ohne zugleich spröde zu sein. Das beste rothe Siegellack wird bereitet, indem man 48 Th. Schellack bei einer sehr gelinden Hitze mit 19 Th. venetianischem Terpenthin und 1 Th. Perubalsam zusammenschmilzt, und hierzu 32 Th. geschlämmten Zinnober einrührt, wozu man gewöhnlich eine hochrothe, besonders schöne, und deshalb Lackzinnober genannte Sorte anwendet. Die bis zu einem gewissen Grad erkaltete Masse wird entweder zu runden Stangen gerollt oder in Formen von Messing gepresst. Zu den schlechteren Siegellacksorten wird ein grosser Theil des Schellacks durch Colophon und der Zinnober durch ein Gemenge von Mennige und Kreide ersetzt. Das beste schwarze Siegellack wird aus 60 Th. Schelllack, 10 Th. Terpenthin und 30 Th. geschlämmten Beinschwarz gemacht, wozu man, des Geruches wegen, etwas Storax und Ambra setzt. Gelbes Siegellack erhält man aus 60 Th. Schellack, 12 Th. venetianischem Terpenthin, 24 Th. Chromgelb, oder, in Ermangelung desselben, Casseler Gelb, und 1 Th. Zinnober. Blaues wird durch Einmengung von Bergblau oder Kobaltblau, und grünes durch Einschmelzen von Berggrün oder durch die Verbindung des Lackharzes mit Kupferoxyd gemacht. Das älteste bekannte, aus wirklichem Siegellack bestehende Siegel stammt, nach Scholtz, von 1553 her, und die erste gedruckte Nachricht darüber ist von Garcia ab Orto, vom Jahre 1563 *).

Das Gummilack ist sowohl für sich, als nach dem Schmelzen und Vermischen mit etwas gebeuteltem Ziegelmehl, und zu Stangen geformt, ein gutes Mittel um Stein, Porzellan, Fayence, und dergleichen zusammenzukitten. Die zu kittenden Stücke werden gelinde erwärmt, so dass das Lack, wenn es darauf gestrichen wird, schmilzt, worauf sie zusammen-

*) Das Siegelwachs in den Blechdosen der Pergamentbriefe besteht aus 15 Th. venetianischem Terpenthin und 5 Th. Baumöl, zusammengeschmolzen mit 80 Th. Wachs, und mit geschlämmter Mennige gefärbt.

gefügt und so bis nach dem Erkalten zusammengehalten werden. Es hält vortrefflich, so lange das Gekittete nicht erwärmt wird. Das Gummilack ist ein Hauptbestandtheil der meisten Lackfirnisse, weshalb man auch einen Ueberzug mit einem solchen Firniss Lackirung nennt. Ich werde weiter unten einige Vorschriften zu solchen Firnissen mittheilen. Auch in der Medicin ist das Gummilack angewendet worden.

## Jalappenharz.

Es wird durch Ausziehen der Jalappenwurzel (von *Convolvulus Jalappa*) mit Alkohol, Vermischen der Tinctur mit Wasser und Abdestilliren des Alkohols erhalten. Es ist auswendig grüngelb und matt, im Bruche gelbbraun und wenig glänzend, undurchsichtig, spröde, schmeckt scharf und bitter, zumal hinten im Schlund, und riecht beim Reiben oder Erwärmen wie Jalappenwurzel. In Alkohol ist es leicht auflöslich. Wird diese Auflösung mit Blutlaugenkohle digerirt und filtrirt, so verliert sie, nach Martius, den grössten Theil ihrer Farbe, bleibt nur gelblich und gibt, wenn das Aufgelöste abgeschieden wird, ein Harz, welches nach dem Schmelzen gelb ist. Aether löst 0,3 davon auf, und dieses bleibt nach dem Abdampfen des Aethers als ein dunkelbraunes, schwierig ganz zu trocknendes Harz zurück, welches von kaustischem Natron aufgelöst und daraus nicht durch Schwefelsäure gefällt wird. Der in Aether unauflösliche Theil wird, nach dem Auflösen in Natron, von Schwefelsäure mit gelber Farbe gefällt. Es besteht also aus zwei mit einander vermischten Harzen. Es ist gänzlich, sowohl in Essignaphtha als auch in Essigsäure, auflöslich. In fetten und flüchtigen Oelen ist es unauflöslich. In seinen Verbindungen mit Basen hat es eine sehr geringe Sättigungscapacität, 1,01, nach Unverdorben's Versuchen.

Herberger gibt an, dass das Jalappenharz, wenn man es in Alkohol auflöse und der Lösung eine Auflösung von essigsaurem Bleioxyd in Alkohol zumische, einen Niederschlag von Bleioxyd-Resinat gebe. Aber das mit dem Bleioxyd verbundene elektronegative Harz ist nicht besonders untersucht worden. Ein grosser Theil des Harzes wird dabei nicht gefällt; die von Essigsäure, Bleioxyd und Alkohol befreite Auflösung liefert ein durchsichtiges, farbenloses, in

Alkohol sehr leicht lösliches Harz. Auch wird es unter Beihülfe von Wärme in concentrirter Essigsäure aufgelöst; die übrigen Säuren, z. B. Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure lösen wenig davon auf. Herberger nennt es *Jalappin*, und scheint es als eine Pflanzenbase zu betrachten, weil es sich mit Säuren vereinigt. Aber es scheint nicht unter diese Klasse von Pflanzenkörpern gerechnet werden zu dürfen.

Das Jalappenharz wird seiner purgirenden Eigenschaften wegen in der Arzneikunde angewendet. Zuweilen wird es mit Colophonium und dem Harz des Lerchenschwamms verfälscht, ein Betrug, der mit Terpenthinöl leicht entdeckt werden kann, indem dieses die fremden Harze auflöst und das Jalappenharz zurücklässt.

## Ladanum.

Es überzieht als ein schmieriges, wohlriechendes Harz eine auf Candia und in Syrien wachsende Pflanze, *Cistus creticus*. Es ist dunkelbraun, weich, erhärtet aber allmälig, hat 1,186 spec. Gewicht, einen angenehmen Geruch und bitteren Geschmack. Eine schlechtere Sorte kommt in gedrehten Kuchen zu uns, ist mit eisenhaltigem Sand gemengt, ohne Geruch, und taugt nichts. Das Ladanum wird zu Pflastern, Salben und zu Räucherpulver gebraucht.

## Mastix.

Dieses Harz wird durch Einschnitte in den Stamm und die Aeste von *Pistacia Lentiscus*, auf den Inseln im Archipelagus, besonders auf Chios, gewonnen. Es kommt in kleinen, gelblichen, durchsichtigen, runden Körnern zu uns, erweicht zwischen den Zähnen, schmeckt schwach aromatisch und etwas bitter, und hat einen schwachen, aber angenehmen Geruch; auf glühenden Kohlen riecht es stärker. Sein spec. Gewicht ist 1,074. Das Mastix besteht aus zwei Harzen, von denen das eine in wasserhaltigem Alkohol auflöslich, das andere darin unauflöslich ist. Letzteres beträgt zwischen $^1/_8$ und $^1/_{12}$. Das in Alkohol aufgelöste Harz wird von Chlor in Gestalt einer zähen, elastischen Masse gefällt, das sich

wie der unauflösliche Theil verhält. Letzterer, der bei der Auflösung in Spiritus zurückbleibt, ist dann weiss, weich und zähe, so dass er sich in lange Fäden ziehen lässt, wird aber durch Trocknen und Schmelzen durchsichtig und gelblich, wie Mastix, und lässt sich dann pulvern. Es verhält sich im Allgemeinen wie das Copalharz. Es wird von wasserfreiem Alkohol, Aether und Terpenthinöl aufgelöst, in welchen auch das gemengte Harz auflöslich ist. Wird der in wasserhaltigem Alkohol unauflösliche Theil gepulvert und lange auf einer warmen Stelle gelassen, so wird er zuletzt im Spiritus auflöslich. Einige Chemiker glaubten diesem Theil vom Mastix einen besonderen Namen geben zu müssen, und haben ihn *Masticin* genannt; angemessener wäre es, das auflösliche Harz *Alphaharz*, und das weniger lösliche *Betaharz* zu nennen. Das gemengte Harz verhält sich zu Schwefelsäure, Salpetersäure und Alkali, wie Colophon, und seine Sättigungscapacität ist, nach Unverdorben, 2,8.

Das Mastix macht einen Bestandtheil von Pflastern, Salben, Räucherpulver und Firnissen aus. Von Vielen, zumal von den Frauen in der Türkei, wird es gekaut, um das Zahnfleisch zu stärken und dem Athem einen angenehmen Geruch zu ertheilen.

## Pastò-Harz.

Unter diesem Namen hat Boussingault das Harz einer unbekannten Pflanze beschrieben, welches die Indianer von Pastò zum Ueberziehen von Holz anwenden, um dasselbe wasserdicht zu machen. Der Ursprung dieses Harzes, welches durch Tauschhandel von Macao nach Pastò kömmt, ist unbekannt. Es ist grün, und wird in der Wärme weich und elastisch wie Waizenkleber. Es kann zu dünnen Häutchen ausgedehnt und unmittelbar auf Holz gelegt und befestigt werden. Im Anfange sind diese Häutchen weich und können abgezogen werden, aber bald erhärten sie und kleben fest an, und werden hierauf weder von Wasser, noch Alkohol, Aether und flüchtigen oder fetten Oelen, sowohl in der Kälte wie in der Wärme, angegriffen; auch springen und schuppen sie nicht ab.

Dieses Harz ist ohne Geruch und Geschmack und

schwerer als Wasser. Der Bruch ist glasartig. Es ist zu zähe, als dass es sich zu Pulver zerreiben liesse, und es muss geraspelt werden. Durch Reiben wird es ein wenig elektrisch. Etwas über 100° erhitzt, wird es, wie Caoutchouc, elastisch. Alkohol zieht daraus ein grünes Harz aus, löst aber den Rückstand auch nicht in der Siedhitze auf. Aether löst dasselbe nicht, sondern zieht nur ein grünes Harz aus, und das Uebrige schwillt darin auf, wie Caoutchouc in Aether. Ebenso schwillt es in erwärmten fetten Oelen auf, ohne darin gelöst zu werden. Terpenthinöl greift es nicht einmal beim Kochen an. Von Schwefelsäure wird es aufgelöst, durch Wasser aber wieder ausgeschieden. Auch löst es sich in kaustischem Kali, so dass die Lösung beim Erkalten erstarrt; wird diese Lösung mit mehr Wasser und mit einer Säure gefällt, so erhält man das Harz in Betreff seiner Eigenschaften und Zusammensetzung vollkommen unverändert wieder, aber es enthält dann chemisch gebundenes Wasser. Bis zu + 130° erhitzt schmilzt es und gibt dabei alles Wasser wieder ab, ist dann nach dem Erkalten braun, sehr zähe und löslich in Alkohol, Aether und Terpenthinöl. Er fand es zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 71,8—71,5 | — | 5 | — | 71,4 |
| Wasserstoff | 9,5—10,0 | — | 8 | — | 9,6 |
| Sauerstoff | 18,7—18,5 | — | 1 | — | 19,0 |

Könnten wir die Analysen der Harze als völlig zuverlässig betrachten, so würde dieses Harz zu einer Reihe von Oxydationsgraden eines bestimmten Radicals $= C^{20}H^{32}$ gehören, wovon das krystallisirende Harz des Elemi's der erste Oxydationsgrad $= R + O$, das Harz des Copaïvabalsams der zweite $= R + 2O$, und das Pastò-Harz ($C^{20}H^{32}O^4$) der vierte $= R + 4O$ sein würde.

## Sandarac.

Eine Art schwitzt von selbst, besonders in den warmen Ländern, aus dem Wachholderbeerstrauch, *Juniperus communis*, und findet sich nicht selten in den Ameisenhaufen. Nach Broussonet soll indessen der wahre Sandarac von *Thuja articulata* kommen. Er kommt in kleinen, blassgelben,

durchscheinenden, glänzenden, harten und spröden Körnern vor, die nicht, wie Mastix, zwischen den Zähnen erweichen, bitter balsamisch schmecken und einen schwachen Terpenthingeruch haben. Auf glühenden Kohlen verbreitet er einen angenehmen Geruch. Sein spec. Gewicht ist 1,05 bis 1,09. Er schmilzt leicht und ist in Alkohol vollständig auflöslich. Zu Schwefelsäure, Salpetersäure und Alkali verhält er sich wie Harz im Allgemeinen. Seine Sättigungscapacität fand Unverdorben zu 0,92, und ist also eine der geringsten.

Unverdorben hat den Sandarac analysirt und ihn aus drei Harzen zusammengesetzt gefunden. Löst man den Sandarac in wasserfreiem Alkohol, und setzt dieser Lösung eine Lösung von Kalihydrat zu, so praecipitirt sich ein Kali-Resinat in Gestalt einer klebenden Masse. Die an einem kühlen Orte sich selbst überlassene Flüssigkeit setzt allmälig noch eine Portion desselben Resinats ab. In dem Alkohol bleiben die Resinate der beiden anderen Harze aufgelöst, die man trennen kann, wenn man die Flüssigkeit mit sehr verdünnter Chlorwasserstoffsäure vermischt. Das Gemisch von beiden Harzen wird dann gewaschen und getrocknet und mit 67procentigem Alkohol gekocht; in diesem löst sich das eine derselben und das andere bleibt zurück. Während dem Erkalten scheidet sich aus der Lösung noch eine kleine Menge von Harz ab, nach Verlauf von 12 Stunden setzt sich aber daraus nichts mehr ab. Dieser Absatz ist ein Gemisch von beiden Harzen. Das in Alkohol lösliche Harz wollen wir Alphaharz, das darin lösliche Betaharz, und das anfänglich in Verbindung mit Kali gefällte Gammaharz nennen.

Das *Alphaharz* des Sandaracs hat, so wie es aus seiner Lösung in Alkohol gefällt wird, viel Aehnlichkeit mit dem Alphaharz des Terpenthins. Petroleum löst es nur theilweise; aber die nicht gelöste Portion hat dieselben Eigenschaften, wie die aufgelöste. In Ammoniak und Kali ist es leicht löslich; durch überschüssiges Kali wird aber das Kali-Resinat aus seiner Lösung in Wasser in klebendem Zustand gefällt. Die meisten Salze mit alkalischer Basis zeigen dasselbe Verhalten. Nach dem Trocknen ist das Kali-Resinat braun und brüchig, auflöslich in Alkohol und Wasser, aber unlöslich in Aether. Die kohlensauren Alkalien werden durch dieses Harz in der Wärme zersetzt. Kocht

man das Ammoniak-Resinat, so wird es zersetzt und gibt einen Niederschlag von reinem Harz. Durch Vermischen der Lösung des Ammoniak-Resinats mit Salmiak, wird das Harz ganz frei von Ammoniak ausgefällt. Vermittelst doppelter Zersetzung bildet das Alphaharz mit den Erden und Metalloxyden in Alkohol und Aether unlösliche Verbindungen. Die Lösung in Alkohol fällt die Lösung von essigsaurem Kupferoxyd; das Kupferoxyd-Resinat ist unlöslich in Aether, wodurch sich das Alphaharz des Sandaracs von dem Alphaharz des Terpenthins unterscheidet. Die Lösung des Kupferoxyd-Resinats des Alphaharzes vom Terpenthin in Aether wird nicht durch eine Lösung des Alphaharzes von Sandarac in Aether getrübt.

Das *Betaharz* bleibt als eine klebende Masse zurück, wenn man das Alphaharz ausgezogen hat, und hält Alkohol gebunden, den man durch Kochen mit Wasser daraus entfernen kann. Dann bildet es ein gelbes Harz, welches in Aether und wasserfreiem Alkohol löslich, in Petroleum aber und Terpenthinöl unlöslich ist. Von Kümmelöl wird es leicht aufgelöst. Sein Kali-Resinat ist sehr leicht löslich in Wasser, wird aber aus dieser Lösung durch überschüssiges Kali oder durch Salze mit alkalischer Basis wieder gefällt. Bei der Temperatur des siedenden Wassers ist es ölartig, bei gewöhnlicher Temperatur aber ist es hart und brüchig, so dass man es zwischen den Fingern zerdrücken kann. Das feste Kali-Resinat löst sich langsam in kaltem Wasser, aber rasch in kochendem. Auch löst es sich in Alkohol, aber nicht in Aether. Zersetzt man die Lösung des Kali-Resinats in Wasser mit einer Säure, so scheidet sich das Harz in gallertartiger Form ab; beim Erhitzen zieht es sich zusammen, wird leicht und porös, bekommt aber nicht das Ansehen eines Harzes. Das Ammoniak-Resinat wird leicht erhalten und nicht zersetzt, wenn man es einige Augenblicke kocht. Die Resinate der Erden und Metalloxyde sind pulverig, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Durch Zersetzung des Goldchlorids mit dem Kali-Resinat erhält man ein rothes Goldoxyd-Resinat, welches dem Resinat vom Betaharz des Guajaks ähnlich ist. Die Resinate der Erden und Metalloxyde lösen sich in kleiner Menge in einer Lösung des Betaharzes in Aether.

Das *Gammaharz* wird auf folgende Weise erhalten: Man löst das aus der Lösung des Sandaracs in Alkohol gefällte Kali-Resinat in kochendem 67procentigem Alkohol, fällt die erhaltene Lösung noch kochendheiss durch Chlorwasserstoffsäure, und wäscht das gefällte weisse Pulver ab. Es ist dann ein wasserhaltiges Harz, woraus man das Wasser durch Wärme austreiben kann. Das Harz schmilzt aber erst in etwas erhöhter Temperatur, wobei es einen leichten Stich in's Braune annimmt, ohne sich jedoch zu zersetzen. 67procentiger Alkohol greift es nicht an. Bei der Digestion löst es sich aber in 90procentigem oder stärkeren Alkohol sowie in Aether nach allen Verhältnissen auf. Terpenthinöl, Petroleum und Kümmelöl sind ohne Wirkung darauf. Das feuchte, Wasser haltige Harz löst sich leicht in Kali, während sich das trockene Harz nur langsam darin auflöst. Sowohl durch überschüssiges Kali als auch durch Salze mit alkalischer Basis wird das Kali-Resinat aus seiner Lösung in Wasser als Gallert gefällt. Das gefällte Resinat behält seine gallertartige Consistenz bei, selbst wenn man es kochen lässt, und löst sich in Wasser leicht wieder auf. Nach dem Trocknen bildet es eine harzartige Masse, die schwach gelblich ist, und bis zu + 280° erhitzt sein Wasser verliert ohne eine andere Aenderung zu erleiden. Das wasserfreie Kali-Resinat wird in Alkohol klebend, löst sich aber darin nicht auf. In Berührung mit kaltem Wasser vereinigt es sich mit einer gewissen Portion davon, und zerfällt in Schuppen. In kochendem Wasser schwillt es wie Traganth auf, löst sich aber nur in kleiner Menge darin auf. Fügt man dann ein wenig Alkohol hinzu, so wird alles eben so löslich, wie vorher. Kurz das Kali-Resinat erleidet durch Austrocknen keine Veränderung. Das pulverförmige, Wasser haltige Harz verbindet sich mit Ammoniak, ohne seine pulverige Form zu verlieren und ohne sich aufzulösen. Wasserfreier Alkohol löst das Ammoniak-Resinat beim Kochen auf. Während dem Erkalten scheidet sich aber fast alles in Flocken wieder aus. Das Ammoniak trennt sich nicht von dem Harze, wenn man das Resinat mit Wasser kochen lässt; an der Luft verflüchtigt sich aber daraus das Ammoniak. Die Resinate mit Erden und Metalloxyden sind unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether. Die Lösung des Gammaharzes vom Sandarac in

Aether fällt die ebenfalls in Aether gemachte Lösung des Kupferoxyd-Resinats vom Alphaharz des Terpenthins. Nach Giese enthält der Sandarac ein pulverförmiges, in Alkohol unlösliches Harz, welches er *Sandaricin* genannt hat. Nach dem aber, was im Vorhergehenden gesagt worden, ist es klar, dass dieses Harz ein Gemisch von Beta- und Gammaharz ist, worin um so mehr Betaharz vorkömmt, je schwächer der Alkohol war; denn wasserfreier Alkohol löst alles auf.

Der Sandarac wird zu Pflastern, Salben, Räucherpulver und Firnissen gebraucht. Auf Papier eingerieben, verhindert es das Fliessen der Dinte auf demselben, in welcher Hinsicht dieses Harz vielfach angewendet wird.

## Storax.

Er wird durch Einschnitte von *Styrax officinalis* in Syrien und Arabien gewonnen. Der im Handel vorkommende ist in Ochsenblasen enthalten und bildet ungleich grosse Stücke, mit braunen und weissen Flecken im Bruch, von angenehmem Vanillegeruch und aromatischem Geschmack. In der Wärme erweicht er leicht. Er enthält ein flüchtiges Oel, das sich nicht mit Wasser abdestilliren lässt. Er wird als Riechmittel zu verschiedenen, theils pharmaceutischen, theils anderen Präparaten gebraucht; man bekommt ihn selten rein. Statt desselben kommt ein Gemenge von Storax, Benzoë, Perubalsam und Sägespähnen, unter dem Namen *Styrax Calamita* vor, welches nur zu Räucherkerzen und Rauchpulver tauglich ist.

## Takamahak.

Es gibt davon zwei Arten. Die eine kommt von Bourbon und Madagascar, und wird von *Calophyllum Inophyllum* gewonnen. Es ist in Kürbis- oder Muschelschaalen verwahrt und mit Binsen bedeckt. Es ist gelb, durchscheinend, klebrig, zwischen Grün und Roth spielend, von angenehmem, lavendelartigem Geruch und bitterem gewürzhaften Geschmack. Es kommt selten im Handel vor. Das andere kommt aus Westindien, und wird, nach Einigen von *Fagara octandra*, nach Anderen von *Populus balsamifera* gewonnen. Es ist

hellbraun, undurchsichtig, spröde und leicht schmelzbar. Sein spec. Gewicht ist 1,046. Es riecht angenehm und schmeckt gewürzhaft. Von Alkohol wird es unvollständig aufgelöst, vollkommen aber von Aether und fetten Oelen. Das ostindische wird von Alkohol ohne Rückstand aufgelöst. Zu den Säuren verhält es sich wie die Harze im Allgemeinen, gibt aber nicht mit Salpetersäure die Art von Gerbstoff, welche die Leimauflösung fällt, sondern nur die, welche Metallauflösungen niederschlägt. Wird von Alkalien leicht aufgelöst. In der Medicin ist es zu Pflastern angewendet worden.

## Harzfirnisse.

Ein grosser Theil dieser Harze wird zu Firnissen angewendet, und man löst sie zu diesem Endzweck entweder in Alkohol, oder in Terpenthinöl, oder in Terpenthinöl und zugleich einem trocknenden fetten Oel auf. Die Anwendung dieser Firnisse beruht auf dem Umstande, dass nach Verdunstung des Auflösungsmittels ein Häutchen von Harz zurückbleibt, welches die damit überzogene Fläche glänzend macht, und sie vor Feuchtigkeit und Nasswerden schützt.

*Weingeistfirnisse* gerathen immer am besten, wenn sie mit wasserfreiem Alkohol gemacht werden; sie trocknen schneller und widerstehen vollkommen selbst der Einwirkung von schwachem Spiritus. Man bereitet sie sonst gewöhnlich mit Spiritus von 0,833 spec. Gewicht. Wenn Alkohol Harze auflöst, so werden sie gewöhnlich zuerst weich und kleben zusammen, wodurch die Einwirkung des Auflösungsmittels viel langsamer von statten geht. Man verhindert dies auf die Weise, dass das gröblich zerstossene Harz mit ungefähr ⅓ seines Gewichts grobem Glaspulver genau gemengt wird, welches sowohl das Zusammenbacken des Harzes als auch sein Ankleben an den Boden des Gefässes verhindert. — Ferner kann es der Fall sein, dass das zurückbleibende Harzhäutchen nach dem Trocknen Risse bekommt oder gepulvert wird, da wo es ein Stoss trifft. Diesem beugt man durch einen Zusatz von venetianischem Terpenthin vor, welcher dem Harzüberzug eine gewisse Weichheit ertheilt, die sich freilich mit der Zeit verliert, so dass der Terpenthin im Allgemeinen nichts weiter thut, als dass er die Zeit des

Eintrocknens, von wo an der Firniss Sprünge bekommen würde, verzögert. Man thut deshalb besser, statt seiner verdicktes Leinöl in Alkohol aufzulösen, und diese Auflösung in einer richtigen Quantität, statt des Terpenthins, oder zugleich mit diesem anzuwenden. Aber es ist nothwendig, davon nicht so viel zuzusetzen, dass der Harzüberzug nach der Verdunstung des Alkohols klebrig bleibe.

Zu farblosem Firniss nimmt man 6 Th. Sandarac, 3 Th. Mastix, 1 Th. Elemi, ¼ venetianischen Terpenthin, 4 Th. Glaspulver und 32 Th. Alkohol. Nach geschehener Auflösung wird der Firniss durch Papier geseiht. Eine andere Vorschrift ist: 12 Th. Sandarac, 4 Th. Elemi, 2 Th. Anime, 1 Th. Campher und 64 Th. Alkohol. Dieser ist hart, nicht biegsam und nur auf harten Gegenständen, wie Dosen, Futteralen u. dergl., anwendbar.

Die farblosesten Firnisse erhält man von Copal, der in Aether aufgequollen und in heissem Alkohol aufgelöst ist, welchen letzteren man auf die beim Copal erwähnte Weise in kleinen Antheilen zusetzt. Der zurückbleibende Harzüberzug hat keine bemerkbare Farbe. Einen anderen, aber sichtbar gelblichen Firniss erhält man durch Auflösen von geschmolzenem Copal und etwas Terpenthin in wasserfreiem Alkohol.

Einen Stich in's Braune abgerechnet, ist der beste Firniss der gewöhnliche Gummilack-Firniss, aus 6—8 Th. Schelllack, 3—4 Th. Sandarac, 1 Th. venetianischem Terpenthin, 4 Th. Glaspulver und 60 Th. Alkohol. Andere nehmen 8 Th. Schellack, 8 Th. Sandarac und 4 Th. Mastix auf 80 Th. Alkohol. Der letztere eignet sich gut zu Messingarbeiten. Wird das Gummilack vorher durch Chlor gebleicht, so wie ich es bei diesem Harze anführte, so wird auch dieser Firniss fast farblos.

*Terpenthinfirniss*, farblosen, erhält man aus 24 Th. Mastix, 3 Th. venetianischem Terpenthin, 1 Th. Campher, 10 Th. zerstossenem Glas und 72 Th. rectificirtem Terpenthinöl. Wird auf Oelmalereien, Karten, Zeichnungen und Kupferstichen angewendet, nachdem das Papier vorher mit einer Auflösung von Hausenblase überzogen worden ist, um das Durchschlagen des Firnisses zu verhindern.

Ich habe schon beim Copal die Bereitung von Terpenthinfirniss mit geschmolzenem Copal angeführt. Eben so erinnere ich an das, was ich in Betreff der Anwendung des Dammarharzes zu Terpenthinfirniss gesagt habe.

Dunklere Terpenthinfirnisse erhält man durch gemeinschaftliches Auflösen von Gummilack und Colophon in dem 3 bis 4fachen Gewichte Terpenthinöl.

Diese Weingeist- und Terpenthin-Firnisse kann man dann färben: gelb mit Curcuma, Orlean, Saffran, Gummigutt; roth mit Drachenblut, Cochenille, Sandelholz, Safflor, Alkannawurzel; grün mit essigsaurem Kupferoxyd, und Terpenthinfirnisse mit dem Niederschlag, der durch Zersetzung der Verbindung des Harzes mit Kali durch ein Kupferoxydsalz entsteht, welchen man abscheidet, trocknet und im Firniss auflöst. Im Uebrigen kann man alle undurchsichtige Farben durch Einmischung einer geriebenen Farbe, wie Zinnober, Indigo, Berlinerblau, Chromgelb, bereiten, die aber hierzu geschlämmt sein müssen. Der sogenannte Goldfirniss wird aus 8 Th. Körnerlack, 8 Th. Sandarac, 4 Th. venetianischem Terpenthin, 1 Th. Drachenblut, ¼ Curcuma, ¼ Gummigutt und 64 Th. Terpenthinöl bereitet. Mit Alkohol wird er aus 4 Th. Körnerlack, 4 Th. Sandarac, 4 Th. Mastix, 4 Th. Elemi, 1 Th. Drachenblut und 192 Th. Spiritus von 0,85 gemacht. Dieser letztere Firniss ist roth und muss daher mit Gelb versetzt werden, was man so bewirkt, dass man einen gleichen Firniss, aber statt mit Drachenblut, mit eben so viel Gummigutt bereitet, und will man einem Gegenstand einen goldähnlichen Ueberzug geben, so versucht man, welches Verhältniss beim Vermischen der beiden Firnisse sich am besten hierzu eignet. — Man kann Messing vortrefflich dem matten Golde ähnlich machen, wenn man seine Oberfläche einige Secunden lang durch ein Gemische von 6 Th. salzsäurefreier Salpetersäure und 1 Th. Schwefelsäure corrodiren lässt, unmittelbar darauf in einer warmen gesättigten Auflösung von Weinstein wäscht, und darauf bis zur völligen Trockenheit mit trocknen Sägespähnen abreibt; dann streicht man den Firniss mit einem Pinsel auf und trocknet das Messing in der Wärme. Alle messingenen Instrumente zu physikalischem oder mathematischem Behuf müssen gefirnisst werden,

werden, wenn das Metall vor Einwirkung der Luft geschützt bleiben soll.

Das Lackiren hat, ausser seiner schützenden Eigenschaft gegen die Einwirkung des Wassers, auch zum Zweck, eine glatte und glänzende Oberfläche zu machen. Bei Metall hat man dies schon durch die durchscheinende Politur des Metalles; aber auf Holz oder bei einer undurchsichtigen Lackirung muss die vom Firniss gebildete Oberfläche polirt werden. Man streicht dann den Firniss so viel Mal über, dass der Ueberzug eine bemerkliche Dicke bekommt, streicht aber nicht eher von Neuem auf, als bis jedesmal der vorige Ueberzug gut getrocknet ist. Dann schleift man ihn, nach mehrtägigem Trocknen, mit Oel und Trippel ab, so, dass die Oberfläche vollkommen eben wird, worauf man durch Reiben mit Puder polirt, bis dass er vollen Glanz erlangt hat. Magahoni-Tische und ähnliche Gegenstände von Holz werden lackirt, nachdem die Oberfläche des Holzes mit Bimstein abgeschliffen und dann mit Trippel und Leinöl polirt worden ist, auf die Art, dass man ein Stück nach dem andern vom Holze mit einem Gemenge von ganz wenig Leinöl mit Gummilack-Firniss reibt, bis es vollkommen glänzend geworden ist. Bei diesem Reiben trocknet der Firniss ein und wird ganz glänzend. Der Ueberzug wird dünn, kostet aber nicht viel Firniss, und lässt sich leicht wieder ausbessern, wenn er abgenutzt ist.

## Caoutchouc.

Das *Caoutchouc* (*Gummi elasticum*, *Resina elastica*) findet sich in verschiedenen Gewächsen in einer milchartigen Auflösung. Es wird hauptsächlich aus *Siphonia Cahucu* (auch *Hevea Guianensis*, *H. Caoutchouc*, *Jatropha elastica* genannt), einem in Süd-Amerika wachsenden Baume gewonnen, in dessen Rinde man Einschnitte bis auf das Holz macht, aus denen ein Milchsaft ausfliesst, den man aufsammelt. Einen ähnlichen Saft bekommt man auch von *Castilleja elastica*, *Cecropia peltata*, *Hippomane biglandulosa*, *Ficus religiosa* und *indica*, *Artocarpus integrifolia*, *Urceolaria elastica*, und vielleicht von noch mehreren. Man hat angegeben, der Milchsaft der Mohnpflanze und der

Lactuca enthalte Caoutchouc. Es ist möglich, dass es von dieser Substanz, gleich wie von den Harzen, mehrere Species gibt, und also Caoutchouc von verschiedenen Eigenschaften existirt. Das Caoutchouc, welches ich hier beschreiben werde, kommt von Siphonia.

Das Caoutchouc ist seit nicht viel länger als einem Jahrhundert in Europa bekannt. Die erste wissenschaftliche Beschreibung davon wurde von de la Condamine aus Amerika geschickt und im Jahr 1751 gedruckt. Nachher wurden seine Eigenschaften und Anwendungen von Macquer, Berniard, Achard, Fourcroy, Grossart, Fabroni, Howison, Roxburg beschrieben. Zu den neuesten Untersuchungen darüber gehören die von Faraday.

Das Caoutchouc kommt im Handel gewöhnlich in Form grösserer und kleinerer Flaschen vor, auf denen ehemals verschiedene Striche gezeichnet waren, die aber jetzt gewöhnlich glatt und zusammengedrückt sind, und eine schwarze Farbe haben. Diese Flaschen werden so gemacht, dass man auf Formen von trocknem Thon den ausgeflossenen Saft streicht, ihn dann über Flammenfeuer eintrocknet und dabei berauchen lässt, wovon die schwarze Farbe kommt; so wird dann fortgefahren, und der Saft schichtenweise aufgelegt, bis die Flasche die gehörige Dicke erlangt hat, worauf man sie in Wasser legt, welches den Thon aufweicht, so dass er sich herausspülen lässt. Das so erhaltene Caoutchouc ist durch den Russ, der es schwarz färbt, so wie durch alle die Pflanzenstoffe verunreinigt, die der Saft zugleich noch enthält, und die bei seiner Gerinnung eingeschlossen werden. Weniger häufig kommt das Caoutchouc in grossen, dicken, platten, weissen oder blass wachsgelben Stücken vor. Das Caoutchouc ist oft auf die Art verfälscht, dass man mit Caoutchouc beschmierte Holzspähne und Thon zusammenknetet, die dadurch erhaltene Masse in rectangulären Formen zusammenpresst, und sie dann ganz mit einer Decke von Caoutchouc umgibt. Schneidet man solche Stücke durch, so findet man sie im Innern porös und dem Caoutchouc ganz unähnlich. Neuerlich hat man angefangen, den Saft selbst in gut verkorkten und ganz vollen Flaschen nach Europa zu versenden, was ganz gut glückt, und wahrscheinlich wird dieser Saft in Kurzem eine eben so allgemeine Handelswaare,

wie die Caoutchoucflaschen selbst, werden. Der Saft, so wie er zu uns kommt, ist, nach Faraday, blassgelb, dick und dem Rahme ähnlich. In der Flasche bedeckt er sich mit einer Haut von erstarrtem Caoutchouc, was nicht 1/5 Procent von dem nicht coagulirten ausmacht. Er riecht säuerlich und halb faul, in Folge der Verderbniss einer Portion von darin aufgelöstem Pflanzeneiweiss. Sein spec. Gewicht ist 1011,74. In einer dünnen Lage ausgestrichen, erhärtet er bald und verwandelt sich in zähes, elastisches Caoutchouc von braungelber Farbe, das 45 Proc. vom Gewicht des Saftes beträgt. Wird dieser Saft erhitzt, so gerinnt sogleich das Caoutchouc und schwimmt in einer Flüssigkeit, welche die andern Bestandtheile des Saftes aufgelöst enthält. Diese Gerinnung wird durch einen in der Flüssigkeit aufgelösten Antheil von Pflanzeneiweiss verursacht, welches bei seiner Gerinnung das in der Flüssigkeit emulsionsartig suspendirte Caoutchouc in agglutinirten Zustand ansammelt. Auch Alkohol scheidet ein Coagulum von Caoutchouc und Pflanzeneiweiss ab. Alkali entwickelt aus dem Safte einen üblen Geruch, ohne ihn aber gerinnen zu machen. Wird der Saft sich selbst überlassen, so erheben sich die emulsiven Theile, wie Rahm, auf die Oberfläche, während die darunter befindliche Flüssigkeit braun und klar wird. Mit Wasser lässt er sich verdünnen ohne zu gerinnen und ohne sich weiter, als verdünnt zu werden, zu verändern, worauf er aber durch Wärme, Abdampfung, Alkali u. s. w. dieselbe Veränderung, wie zuvor, erleidet. Um das Caoutchouc rein zu erhalten, wird der Saft mit seinem 4fachen Volum Wassers in einem Gefässe verdünnt, das am Boden mit einer, beliebig verschliessbaren, Oeffnung versehen ist. Nach 24 Stunden, nachdem das Caoutchouc sich als ein Rahm obenauf erhoben hat, zapft man die darunter stehende Flüssigkeit fast ganz ab, vermischt dann das Zurückbleibende mit mehr Wasser, das man nach dem Klarwerden von Neuem ablässt, was man so oft wiederholt, als das Wasser noch etwas aufnimmt. In dem reinen Wasser erhält sich das Caoutchouc besser suspendirt, ohne aufzuschwimmen, weshalb man erst etwas Kochsalz oder Salzsäure zusetzen kann, die man dann, nachdem alle fremden vegetabilischen Stoffe ausgewaschen sind, mit reinem Wasser wegnimmt. In diesem Zustand erhält man nun das Caoutchouc rein, aber

durchdrungen mit Wasser und in so feiner Vertheilung, das es sich bei dem geringsten Umrühren mit dem Wasser wieder zu einer Milch vermischt, die sich nur langsam klärt, und worin das Caoutchouc keine andere Art von Veränderung erleidet, als dass es an der Berührungsfläche mit der Luft nach und nach zu einer dünnen Haut gesteht. In diesem Zustand ist das Caoutchouc milchweiss; um es zusammenhängend und elastisch zu bekommen, braucht man es nur von dem Wasser zu befreien, was entweder durch Verdunsten oder dadurch geschieht, dass man es auf Körper legt, die das Wasser einsaugen, wie Löschpapier, Ziegelsteine u. dergl. Sobald es eine gewisse Portion Wassers verloren hat, fangen die Theile an, zusammenhängend zu werden, wobei es weiss bleibt; nach und nach vermehrt sich, mit dem Weggehen des Wassers, der Zusammenhang, und es bildet bald eine weisse, undurchsichtige, elastische Haut, die, nach der völligen Verdunstung des Wassers, wie eine Hausenblasengelée, durchsichtig und farblos wird, ohne alle Zeichen von faseriger Textur. Sobald das Caoutchouc zusammenhängend zu werden angefangen hat, lässt sich daraus leicht durch Pressen ein grosser Theil des Wassers entfernen. Es behält in diesem Zustande die Form des Gegenstandes, auf den man es gestrichen hat.

Man kann sich vorstellen, dass die Ursache dieser Erscheinungen die ist, dass das Caoutchouc, so wie es in dem Safte der Pflanze erzeugt wird, mit Wasser verbunden und davon auf eine Art durchdrungen ist, die das Zusammenhaften der kleinsten Theilchen gänzlich verhindert, weshalb sie sich so leicht in der Flüssigkeit wie eine Milch aufschlämmen lassen. Sobald das Wasser bis zu einem gewissen Grade abgeschieden wird, und die kleinsten Theilchen ihren gegenseitigen Attractionssphären näher kommen, haften sie zusammen, wozu überdies schon das erhärtete Caoutchouc, bei reiner Oberfläche, eine so grosse Neigung hat. Diese Erscheinung ist also fast nur mechanisch, zumal da es möglich ist, dass das aufgeschlämmte Caoutchouc sich in keiner anderen Art von Verbindung mit Wasser, als der blossen Benetzung, befände, gleichwie es mit der Aufschwellung von Leim, Häuten und anderen thierischen Stoffen der Fall ist.

Reines Caoutchouc ist, so wie man es auf die eben er-

wähnte Weise erhielt, durchsichtig, farblos, wenn es nicht von sehr bedeutender Dicke ist, wo es einen Stich in's Gelbe zeigt; es haftet schwach an den Gegenständen, die seine Oberfläche berührt, eine Eigenschaft, die es Monate lang behält, und frisch geschnittene Oberflächen, die man, ohne sie zu berühren, an einander drückt, haften sogleich mit derselben Kraft, wie vor dem Zerschneiden, zusammen. Es ist vollkommen elastisch und nimmt nach dem Ausziehen wieder sein voriges Volum an; das durchsichtige wird bei starkem Ausziehen unklar, perlfarben und faserig, was sich beim Zusammenziehen wieder verliert. Es ist ein Nichtleiter der Elektricität. Sein spec. Gewicht ist 0,925, das durch sehr starkes Zusammenpressen nicht bleibend erhöht werden konnte. In der Kälte erhärtet es, ist schwer zu biegen, wird aber nicht spröde, was sich durch Erwärmen wieder verliert. Auch nach sehr langer Ruhe bei gewöhnlicher Temperatur verliert es seine Biegsamkeit. In der Wärme erweicht, kann es stark abgekühlt werden, ohne sogleich zu erhärten, was erst nach und nach kommt.

Einmal zusammengegangen, lässt es sich auf keine Weise wieder in seinen emulsiven Zustand versetzen. In Wasser lange gekocht, erweicht es, quillt auf und löst sich in diesem Zustande leichter in Auflösungsmitteln auf, nimmt aber in der Luft bald wieder seinen vorigen Umfang und Zustand an. Das gewöhnliche schwarze wird durch Kochen an den Kanten durchsichtig. In Alkohol ist es ganz unauflöslich. Das beste Auflösungsmittel ist der Aether, der aber von allem eingemengten Alkohol frei sein muss, wozu man erst nach dem Schütteln mit mehrmals erneuerten Portionen Wassers gelangt. Es löst sich darin ganz leicht auf; die Auflösung ist farblos; bei dem rusigen bleiben dabei Rus und fremde Stoffe zurück. Nach Verdunstung der Aether-Auflösung bleibt das Caoutchouc mit seinen ursprünglichen Eigenschaften zurück, behält aber, wie im frischen Zustande, lange eine anhaftende Oberfläche. Die Auflösung in Aether wird durch Alkohol gefällt. In rectificirtem Steinöl schwillt das Caoutchouc zu dem 30fachen seines Volums auf. Durch Kochen löst sich ein Theil auf, und es bleibt ein anderer unaufgelöst, der, nach de Saussure, darin ganz unauflöslich ist, obgleich er im Uebrigen alle Eigenschaften des Caout-

choucs hat. Beim Abdampfen lässt die Auflösung das Caoutchouc wenig verändert zurück, es erhält sich aber lange klebrig, weil es nicht leicht die letzten Antheile Steinöls entweichen lässt. Es trocknet am besten in einem Strome von Wasserdämpfen, und wird die Auflösung in einer Retorte mit Wasser gekocht, so erhält man das Steinöl wieder und das Caoutchouc auf dem Wasser schwimmend. Es löst sich ferner in rectificirtem brenzlichen Oel auf, sowohl in dem durch Destillation der Steinkohlen, als in dem durch Destillation von Holz oder Theer erzeugten, wovon es in der Wärme in allen Proportionen aufgenommen wird, aber auch das aus diesen Auflösungen zurückbleibende muss in Wasserdämpfen getrocknet werden, wenn es zu riechen oder zu kleben aufhören, d. h. wenn es die letzten Antheile vom Auflösungsmittel verlieren soll.

Das Caoutchouc wird, mit Verlust seiner Elasticität und ohne sie nach dem Trocknen wieder zu bekommen, von flüchtigen und fetten Oelen aufgelöst. Zuerst quillt es auf und wird dann aufgelöst. Nach Achard wird es nicht von Lavendel-, Nelken-, Zimmet-, Lein- und Mohn-Oel, und auch nicht von brenzlichem Oel animalischen Ursprungs (Dippel's Oel) aufgelöst. Man gibt an, dass es aus der Auflösung in Cajeputöl, unter Beibehaltung seiner Elasticität, durch Alkohol niedergeschlagen werden könne. Mit anderen flüchtigen Oelen ist dies nicht der Fall, sondern es wird klebrig und schmierig. Gleichwohl darf man nicht vergessen, dass, wenn die flüchtigen Oele verharzt sind, ihr weiches Harz, welches zurückbleibt, das Caoutchouc klebend macht. Nach neuerdings bekannt gemachten Erfahrungen löst sich das Caoutchouc in Lavendelöl und Sassafrasöl, ohne irgend seine Eigenschaften zu verlieren. Nach Lampadius erweicht sich das Caoutchouc in der vierfachen Menge von Schwefelkohlenstoff und bildet in diesem Zustande, wenn man es noch mit 16 Th. Schwefelkohlenstoff mischt und einige Tage lang unter öfterem Umschütteln damit stehen lässt, eine milchige Flüssigkeit, die beim Austrocknen das Caoutchouc durchsichtig und elastisch zurücklässt.

Für sich erhitzt, erfordert das Caoutchouc $+120^{0}$ und darüber, zum Schmelzen, und einmal geschmolzen, verträgt es, ohne Zersetzung, eine noch weit stärkere Hitze. Nach

dem Erkalten ist es schmierig, klebrig und halbflüssig, wie venetianischer Terpenthin, in welchem Zustand es sich jahrelang erhält; aber als dünne Haut der Luft ausgesetzt, trocknet es endlich und wird hart, wozu jedoch mehr als ein Jahr erforderlich ist. In diesem Zustand ist es in Alkohol von 0,815 unauflöslich oder wenigstens höchst unbedeutend auflöslich; dasselbe ist auch mit concentrirten Auflösungen von kaustischem Alkali der Fall, woraus sich nach dem Filtriren durch Sättigen mit einer Säure nur sehr wenig niederschlägt. Wird Caoutchouc sehr stark erhitzt, so fängt es an zu rauchen und gibt einen eigenen, nicht unangenehmen Rauch, der sich zuletzt entzündet und mit klarer, aber rusender, Flamme verbrennt. Bei der trocknen Destillation geht ein brenzliches Oel über, und es bilden sich brennbare Gase, aber weder Kohlensäure, noch Wasser, noch Ammoniak. Von dem rohen, in Form von Flaschen zu uns kommenden Caoutchouc erhält man bei der Destillation sowohl Wasser, als Kohlensäure und Ammoniak, die von den darin enthaltenen fremden Stoffen herrühren. Bei Betrachtung der trocknen Destillation im Allgemeinen werde ich auf die Destillationsproducte des Caoutchoucs ausführlicher wieder zurückkommen. Unter diesen befindet sich ein flüchtiges Oel, welches als Lösungsmittel für Caoutchouc dient, und für diesen Zweck in England bereitet werden soll.

Das Caoutchouc ist in der Luft unveränderlich, und wird nicht von Gasen, wie Chlorgas, schwefligsaurem Gas, Chlorwasserstoffsäuregas, Ammoniakgas, Fluorkieselgas u. a., angegriffen, ein Umstand, der dasselbe zu einer ganz unentbehrlichen Substanz bei chemischen Untersuchungen macht. Von verdünnten Säuren wird es nicht aufgelöst oder angegriffen, und die concentrirten wirken ebenfalls nicht anders, als durch gegenseitige Zersetzung, darauf. Concentrirte Schwefelsäure damit digerirt, verkohlt es nur oberflächlich, bildet keinen Gerbstoff, und selbst nach Monaten ist noch viel davon unzersetzt übrig; bei erhöhter Temperatur entwikkelt sich schwefligsaures Gas, das Caoutchouc geht in geschmolzenen Zustand über und die Masse wird terpenthinartig. Wasser scheidet daraus eine harzähnliche, erhärtende Masse aus. Salpetersäure färbt dasselbe gelb, und die rauchende löst es in der Wärme mit dunkelbrauner Farbe und

unter Entwickelung von Stickstoffoxydgas auf. Aus dieser Auflösung schlägt Wasser gelbe Flocken nieder, die in Alkohol, Säuren, Alkali, nicht aber in flüchtigen Oelen auflöslich sind. Diese Substanz verbrennt bei einer Temperatur von +100°. Das Caoutchouc ist in Alkali unauflöslich. Faraday kochte reines Caoutchouc mit so concentrirtem Kalihydrat, dass es bei gewöhnlicher Temperatur erstarrte, ohne dass sich jenes auflöste, es wurde aber dabei an den Kanten perlfarben, und quoll, ungefähr so, wie in reinem Wasser, etwas auf.

Der Saft, woraus sich das Caoutchouc absetzt, enthält, nach Faraday, in 100 Th. 31,7 Caoutchouc, 1,9 Pflanzeneiweiss und Spuren von Wachs, 7,13 eines eigenen, bitteren, in Wasser und Alkohol mit brauner Farbe löslichen Stoffes, der von salpetersaurem Bleioxyd gefällt wird und Stickstoff enthält, 2,9 einer in Wasser und nicht in Alkohol auflöslichen Substanz, und 56,37 Wasser mit einer geringen Menge freier Säure, die salpetersaures Bleioxyd fällt und Eisenoxydsalze grün färbt, ohne sie zu fällen. Diese Substanzen finden sich nun in gewöhnlichem Caoutchouc eingetrocknet und eingeschlossen, wenn auch nicht gerade ganz in dem angegebenen Verhältniss, doch in bemerkenswerther Menge, weshalb auch das spec. Gewicht dieses Caoutchoucs grösser ist, nämlich 0,9335.

Das Caoutchouc soll, nach Faraday's und Ure's Untersuchungen, keinen Sauerstoff enthalten. Faraday fand es zusammengesetzt aus 87,2 Th. Kohlenstoff und 12,8 Th. Wasserstoff, was nahe 4 Atomen Kohlenstoff und 7 Atomen Wasserstoff entspricht; hiernach ist die procentische Zusammensetzung 87,5 Kohlenstoff und 12,5 Wasserstoff.

Die Anwendung des Caoutchoucs ist sehr gross und wird mit der Zeit noch grösser. Die allgemeinste ist, durch die Klebrigkeit seiner frischen Oberfläche, die beim Zeichnen mit Graphit gemachten Striche wegzunehmen. In chemischer Hinsicht wird es zu biegsamen Röhren angewendet. Die aus Westindien zu uns geführten Flaschen werden in mehreren Fällen angewendet, sie können, nach dem Erweichen, durch ¼stündiges Kochen in Wasser, oder noch leichter nach mehrstündigem Liegen in alkoholhaltigem Aether, durch allmälige Einpressung von Luft ausgedehnt werden, bis sie

so dünne geworden sind, dass sie einen Durchmesser von 10 bis 15 Zoll bekommen und dann mit Vortheil als Gasbehälter benutzt werden können. Das auf diese Weise dünn ausgedehnte Caoutchouc kann man auch statt Blase anwenden, um Flaschen, die z. B. wasserfreien Alkohol enthalten, zu verbinden, und überhaupt in allen den Fällen, wo man Luft und Wasser abschliessen will. In dieser Beziehung ist das Caoutchouc dem Chemiker sehr nützlich. Man muss sich jedoch hüten, es nicht zu dünn zu machen, weil es sonst für Gase eben so permeabel sein würde, wie eine trockne Blase. Mit der Auflösung in Aether oder mit der mit Wasser vermischten Caoutchoucmilch verfertigt man Catheter, biegsame Röhren von verschiedenem Durchmesser u. dergl. Die Caoutchoucmilch wird zu diesem Endzweck auf schwach gebrannte Formen von Gyps gestrichen, die sogleich das Wasser einsaugen und die zunächst darauf liegende Schicht zusammenhängend machen. Ferner hat man ganz vortreffliche wasserdichte Zeuge auf die Weise gemacht, dass man das Zeug mit Caoutchoucmilch bestreicht und zwei so bestrichene Zeuge auf einander legt und zusammenpresst. Macintosh, der dies zuerst versuchte, legte eine dünne Schicht einer dicken und concentrirten Auflösung von Caoutchouc in brenzlichem gereinigten Steinkohlenöl zwischen zwei Zeuge, die dann durch Walzen und nachheriges völliges Austrocknen auf einander befestigt wurden. Solche Zeuge sind für Regen und Wasser überhaupt, völlig undurchdringlich. Es ist unmöglich, alle die wichtigen Anwendungen, die man noch vom Caoutchouc machen wird, vorauszusehen, sobald man seinen natürlichen Saft oder das im Emulsions-Zustand gewaschene und mit Wasser vermischte Caoutchouc als Handelswaare zu versenden anfangen wird. Zu denselben Zwecken, zu welchen das natürliche flüssige Caoutchouc gebraucht wird, wendet man auch Lösungen von Caoutchouc an, wozu man sich in England eines Brandöls von Steinkohlen bedient und in Schweden eines Brandöls, welches durch Destillation des Theers erhalten wird, welches aber den Uebelstand mit sich führt, dass es dem zurückbleibenden Caoutchouc einen lange anhaltenden Rauchgeruch ertheilt. Endlich bedient man sich dazu auch des destillirten Terpenthinöls; aber dieses hat den Uebelstand, dass die kleinste Menge des darin wieder er-

zeugten Harzes, oder was während der Verdunstung des Oels aus dem Caoutchouc gebildet wird, dieses klebrig und durchaus nicht trocknend zurücklässt. Lüdersdorff hat indessen eine Art angegeben, wie man diesen Uebelstand beim Terpenthinöl vermeiden kann. Folgendes ist ein Auszug aus den Angaben von Lüdersdorff. Er geht von der Annahme aus, dass Caoutchouc in den Flüssigkeiten, womit man es gewöhnlich behandelt, nicht auflöslich sei, sondern dass es darin nur aufquelle, ganz so wie Traganthschleim in Wasser; als Beweis dafür gibt er an, dass, wenn man Caoutchouc in alkoholfreiem Aether habe aufquellen lassen, bis man das Ganze zu einer liquiden Masse umschütteln kann, und man diese dann auf einen porösen Körper, Thon, Löschpapier oder dergleichen lege, so werde der Aether eingesogen und das Caoutchouc bleibe consistenter zurück. Allein, wenn auch diese Ansicht im Ganzen richtig ist, so stimmt es doch nicht mit dem Verhalten überein, dass das, was eingesogen wird, reiner Aether ist, sondern es ist dieses eine sehr dünne Lösung von Caoutchouc in Aether. Nach Behandlung des Caoutchoucs mit vielem Aether kann man eine filtrirte Auflösung bekommen, die nach dem Abdampfen eine Caoutchouchaut zurücklässt. Ferner bemerkt er, dass man zur Auflösung des Caoutchoucs zu technischem Zweck sehr wohl flüchtige Oele anwenden könne, dass dieselben aber frisch rectificirt und vollkommen frei von aufgelöstem Harz sein müssen, da dieses es gerade sei, was zur Zerstörung der elastischen Eigenschaft des aufgelösten Caoutchoucs beitrage. Gleichwohl fand er, als Caoutchouc in von Harz befreiten flüchtigen Oelen aufgelöst wurde, dass, nachdem das Oel abgedunstet war, und einen elastischen Ueberzug von richtig beschaffenem Caoutchouc hinterlassen hatte, dieser bald anfing zu erweichen, vom Finger Eindrücke anzunehmen, und zuletzt klebrig, halbflüssig, zähe und spröde zu werden. Diesem kann, nach seinen Versuchen, vollkommen dadurch vorgebeugt werden, dass 100 Th. Oel, namentlich ein frisch rectificirtes Terpenthinöl, und 3 Th. gepulverter Schwefel unter beständigem Umrühren in einer Retorte so lange bis zu $+112^0$ erhitzt werden, bis aller Schwefel aufgelöst ist, das man alsdann 5 Minuten lang sieden und darauf erkalten lässt, wobei ein Theil des aufgelösten Schwefels

wieder herauskrystallisirt. Das Terpenthinöl kann man auch dadurch von Harz reinigen, dass man es, vor der Auflösung des Schwefels, mit 75procentigem Alkohol schüttelt. In dem klaren, gelben, Schwefel haltigen Oel wird nun zerschnittenes Caoutchouc aufgelöst, entweder von solchen Scheiben, die im Handel Gummispeck heissen, und welches am tauglichsten ist, oder auch von Flaschen, nur müssen die ungleichen Arten nicht zusammen genommen werden. Die Verhältnisse sind, nach ungleichem Bedarf, auf 1 Th. Caoutchouc, 2,3 bis 10 Theile flüchtiges Oel; das letztere, wenn die Lösung mit dem Pinsel aufgestrichen werden soll. Man lässt das Caoutchouc bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen aufschwellen, bis es alles Oel eingesogen hat, und zerarbeitet dann die Masse durch Reiben, bis sie vollkommen homogen geworden ist. Bei der Anwendung kann sie durch Einreibung von pulverförmigen Farben gefärbt werden. — Geschmolzenes Caoutchouc wende ich in sehr vielen Fällen an, um Juncturen bei Destillationen, wo Säuren oder eine hohe Temperatur die Anwendung von gewöhnlichem Lutum nicht zulassen, luftdicht zu machen.

## Extracte und extractförmige Stoffe.

Wird eine getrocknete Pflanze mit warmem Wasser übergossen und damit digerirt, so lösen sich ihre auflöslichen Stoffe auf, und wird diese Auflösung nachher abgedampft, so bleibt eine braune, gewöhnlich dicke und weiche Masse zurück, die man Extract nennt. Dieses Extract enthält in den meisten Fällen Zucker, Gummi, verschiedene Salze, wie von Kali, Kalkerde mit Essigsäure, Aepfelsäure und bisweilen auch anderen Pflanzensäuren, gemengt, ausserdem mit irgend einer der Pflanze eigenthümlichen Substanz, welche dem Extract gewisse Eigenschaften ertheilt, derentwegen es gerade bereitet wird. Man ist lange ungewiss gewesen, ob nicht in den Pflanzen ein für alle gemeinschaftlicher Stoff enthalten sei, der sowohl in Wasser als in Spiritus auflöslich wäre, und die Eigenschaft hätte, beim Abdampfen des Auflösungsmittels sich zu verdicken und zuletzt die zähe Masse zu bilden, welche wir Extract nennen. Scheele nannte ihn *Materia saponacea*, welchem auch Hermbstädt folgte, bis

Vauquelin ihn Extractivstoff nannte, und, als dessen charakterisirende Eigenschaften, einige Verhältnisse bestimmte, die sich bei Pflanzenextracten zeigen, wenn sie hinsichtlich ihrer chemischen Natur auch noch so ungleichartig sind. Sie werden nämlich in Berührung mit der Luft allmälig verändert. Wenn auch die aufgelösten extractiven Stoffe von Anfang an farblos sind, wie z. B. in den ausgepressten Pflanzensäften, so werden sie beim Abdampfen zuerst gelb, dann gelbbraun und zuletzt ganz dunkelbraun. Während dessen wird Sauerstoff aus der Luft absorbirt und gleichviel Kohlensäuregas aus der Auflösung entwickelt, nach de Saussure's Versuchen. Bei fortgesetztem Abdampfen bekommt die Flüssigkeit eine braune Haut, sie wird durch ein braunes Pulver trübe, und zuletzt, wenn sie die Consistenz von Extract erlangt hat, wird dieses klar, durchscheinend, braun, trübt sich aber beim Wiederauflösen in Wasser und setzt eine grosse Menge der braunen pulverförmigen Substanz ab. Wird das Extract verdünnt, so lange als noch ein Niederschlag entsteht, filtrirt und wiederum abgedampft, so zeigen sich dieselben Erscheinungen von Neuem, und dies dauert so lange, als noch etwas von den extractiven Stoffen übrig ist, worauf zuletzt Zucker und Gummi, wenn sie vorhanden sind, nebst Salzen in der Auflösung zurückbleiben. Chlor erzeugt augenblicklich eine Menge von jenem Niederschlag. Die gefällte und abfiltrirte Substanz hat man *oxydirten Extractivstoff* genannt; aber dieser Name bezeichnet eine unrichtige Vorstellung; denn bei der Bildung dieser Substanz verbindet sich kein Sauerstoff damit, ein Antheil ihres Kohlenstoffs verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft, und es bildet sich, nach de Saussure, aus dem Wasserstoff und Sauerstoff des Extracts eine Portion Wasser, so dass die bei diesem Prozess entstehende braune Substanz an Kohlenstoff reicher wird, als sie zuvor war. Wir wollen sie daher den Absatz der Extracte (*Apothema*) nennen. Er ist in Wasser nicht unauflöslich, welches sich damit gelb, rothgelb oder roth färbt und ihn beim Abdampfen unverändert absetzt; er ist indessen in Wasser sehr schwer auflöslich und schon eine sehr geringe Menge davon färbt dasselbe. Von kochendheissem Wasser wird er in etwas grösserer Menge aufgelöst, und diese Auflösung trübt sich beim Erkalten. In Alkohol

löst er sich weit mehr als in Wasser auf, und leichter in kochendheissem, als in kaltem. Sein bestes Auflösungsmittel ist kaustisches Alkali, welches denselben in grosser Menge aufnimmt, und, damit gesättigt und concentrirt, eine dunkelbraune Auflösung bildet. Auch von kohlensauren Alkalien wird er aufgelöst, und aus diesen Auflösungen wird er durch Säuren gefällt. Er verbindet sich dabei mit der zum Fällen angewandten Säure, durch deren Gegenwart der Niederschlag die Eigenschaft bekommt, feuchtes Lackmuspapier zu röthen. Diese Eigenschaft desselben, sich begierig mit elektronegativen Körpern zu verbinden und damit niederzuschlagen, erklärt grossentheils die specifischen Ungleichheiten, welche diese Substanz, wenn sie aus verschiedenen Extracten niedergeschlagen ist, zeigt, indem sie sich beim Niederfallen mit einem Antheil der noch unzersetzten, oder einer dem Extracte eigenen freien Säure verbindet. So z. B. werden Eisensalze vom Absatz des Galläpfelextracts geschwärzt, werden aber grün von dem des Chinaextracts, des Tannenrinden-Extracts und des Extracts von ungebranntem Kaffee, was die Gegenwart eines Antheiles unzersetzter Substanz in chemischer Verbindung mit der durch Einwirkung der Luft gebildeten anzuzeigen scheint. Aus einigen Extracten wird der Absatz wenig gefärbt, aus anderen dunkelgelb, gelbbraun, roth oder dunkelbraun.

Die Absatz-Substanz gleicht in ihrem chemischen Verhalten sehr derjenigen, welche in der Dammerde, als letztes Glied der organischen Materien, zurückbleibt, welche wir Dammerdeextract nennen, und die von Einigen, durch eine unrichtige Vergleichung, Ulmin genannt worden ist.

Man bereitet die Extracte entweder aus trockenen oder aus frischen Pflanzen. Aus den trockenen erhält man sie entweder durch Infusion oder durch Auskochen. *a) Infusion* nennt man, wenn ein Pflanzentheil oder eine ganz zerschnittene Pflanze mit kochendheissem Wasser übergossen und an einer warmen Stelle, unter öfterem Umschütteln, stehen gelassen wird, wobei das warme Wasser das trockene Pflanzenskelett aufweicht und Alles auszieht, was es von auflöslichen Substanzen enthält. Die Flüssigkeit wird abgeseiht und das Unaufgelöste ausgepresst, worauf es von Neuem mit warmem Wasser übergossen wird, um alles noch übrige im ausge-

pressten Skelett Zurückgebliebene auszuziehen. Trockene pulverförmige Substanzen, die sich nicht unter der Presse behandeln lassen, muss man auf die Art ausziehen, dass man sie in ein den Zuckerhutformen ähnliches Gefäss, oder in einen Trichter mit unvollkommen verschlossener Oeffnung legt, und, nachdem die erste Infusiou abgelaufen ist, die untere Oeffnung verschliesst und frisches Wasser aufgiesst, welches man nach 6 bis 8 Stunden wieder ablaufen lässt, womit man so lange fortfährt, als noch etwas aufgelöst wird. Diese verschiedenen Infusionen werden natürlich immer schwächer und schwächer. Man dampft sie, am besten jede einzeln, in flachen Schalen bei einer Wärme ab, wodurch sie nicht in's Kochen kommen, bis sie dieselbe Concentration, wie die erste, erlangt haben, worauf man sie zur gemeinschaftlichen Abdampfung mit einander vermischt. *b)* Die durch Auskochen der Pflanzen mit Wasser erhaltene Auflösung pflegt man *Decoct* zu nennen. Sie ist gewöhnlich gesättigter, als eine Infusion mit der gleichen Menge Wassers wird, und enthält sehr oft Substanzen, die beim Erkalten ihre Auflöslichkeit verlieren, und daher das Decoct trüben. Viele Pflanzen erfordern ein lange anhaltendes Auskochen, wenn sie alles in Wasser Auflösliche abgeben sollen. Sie müssen gewöhnlich mehrere Male mit erneuertem Wasser ausgekocht werden, ehe alles ausgezogen wird. Im Uebrigen behandelt man beim Abdampfen die Decocte eben so wie die Infusionen. Das zur Bereitung von Infusionen und Decocten dienende Wasser muss Regenwasser oder destillirtes Wasser und darf nicht Brunnenwasser sein, dessen Gehalt an kohlensauren Erdsalzen oft wirksame Stoffe ausfällt und im Extract immer nicht unbedeutende Quantitäten der im Wasser vorhandenen anderen Salze zurücklässt. — Von frischen Pflanzen erhält man das Extract durch Auspressung des Saftes und Abdampfung. Die Pflanze wird in einem Mörser zu einer breiartigen Masse zerstossen, und, wenn es nöthig ist, dabei mit etwas Wasser vermischt, worauf man das Ganze in einen leinenen Sack bringt und auspresst. Der durchlaufende Saft ist trübe und nicht selten grünlich, theils von grünem Farbwachs, und theils von, während des Zerstossens, fein zertheiltem Skelett. Gewöhnlich wird er von dieser Trübung nicht abgeseiht, sondern durch Erhitzen bis zu $+70^0$ geklärt,

indem das darin enthaltene Pflanzeneiweiss gerinnt, das Farbwachs und Theile vom Skelett umschliesst, und sich abseihen lässt, worauf die Flüssigkeit klar und farblos wird. Die abgesetzte grüne Masse pflegt man grünes Satzmehl oder *Faecula* zu nennen. Bisweilen fallen damit wirksame Theile aus dem Safte nieder, weshalb man sie, nach Abdampfung des Saftes bis zu dünnem Extract, demselben wieder beizumischen pflegt.

Bei Abdampfung dieser Infusionen, Decocte oder ausgepressten Säfte, erleiden die darin aufgelösten extractiven Stoffe bedeutende Veränderungen. Die sich über ihrer Oberfläche beständig umwechselnde Luft bewirkt darin einen bedeutenden Absatz, und die Grösse dieser Veränderung vermehrt sich mit der Temperatur, so dass, wenn man durch stärkere Hitze die Zeit des Aussetzens der Luft zu vermindern sucht, die Veränderung grösser wird, als wenn man zum Abdampfen längere Zeit, aber eine gelindere Hitze nimmt. Oft ist es der Fall, dass durch Unachtsamkeit bei der Bereitung ein solches Extract keine mehr von den Eigenschaften der Pflanze zurückbehalten hat, die man in dem Extract zu concentriren suchte. Gewöhnlich pflegt man bei der pharmaceutischen Bereitung dieser Extracte alle mit einander vermischten Auflösungen, oder zuerst die schwachen und nachher die zugemischten ersten oder stärksten, kochend abzudampfen, und das Kochen fortzusetzen, bis dass der Rückstand Consistenz zu bekommen anfängt, worauf man das letzte auf die Art eindampft, dass man die Masse in ein kleineres Gefäss ausgiesst, und dieses über eine Pfanne mit kochendem Wasser stellt. Oft wird dieses versäumt und das Abdampfen über freiem Feuer oder auf dem Sandbad fortgesetzt, wo dann das Extract gewöhnlich auch angebrannt wird.

Wenn die Extracte die Wirksamkeit der Pflanze behalten sollen, so wird erfordert: 1) dass man die Infusion oder das Decoct so concentrirt als möglich macht, und lieber einen Theil von wirksamer Substanz der Pflanze verloren gehen lässt, als dass man durch Verdünnung mit dem Waschwasser und dadurch verlängertes Abdampfen das zerstört, was im Extract enthalten sein soll. 2) Dass das Abdampfen in sehr flachen Porzellanschalen bei einer, nicht $+40^{\circ}$ übersteigenden

oder besser noch bei einer niedrigern Temperatur geschehe. Man erhält dann das Extract gewöhnlich in Gestalt einer gelben, durchsichtigen Masse, welche man, während sie noch warm und weich ist, herausnimmt, worauf man eine neue Menge der Auflösung abdampft. So wie die Extracte durch die weniger achtsame Bereitung, womit man sie in den Apotheken macht, gewöhnlich erhalten werden, bekommen sie nicht selten eine fast schwarze Farbe, sind selbst in dünnen Fäden undurchsichtig, und riechen und schmecken oft angebrannt.

In neuerer Zeit hat man die Bereitung der Extracte viel sicherer und zuverlässiger durch Abdampfung im luftleeren Raum, wobei die Einwirkung der Luft vermieden und eine höhere Temperatur nicht gebraucht wird, zu bewerkstelligen angefangen, und zwar auf folgende Weise: Man hat eine grosse kupferne Kugel, z. B. von 16 bis 20 Quart Inhalt, die luftleer gemacht werden kann, entweder vermittelst einer Luftpumpe, was das beste und einfachste ist, oder dadurch, dass man Wasser darin kocht, und, nachdem die Wasserdämpfe ¼ Stunde lang mit Heftigkeit durch eine oben angebrachte Schraubenöffnung ausgeströmt sind, diese verschliesst und die Kugel abkühlt. Mit dieser Kugel communiciren eine oder mehrere Abdampfschalen dadurch, dass andere sphäroïdische Gefässe durch geneigte, mit Ventilen verschliessbare Röhren sich in der kupfernen Kugel öffnen. Diese sphäroïdischen Gefässe bestehen aus zwei Hälften, die luftdicht zusammengeschraubt werden können. In die unterste wird nun eine hineinpassende Schale von Zinn oder Porzellan mit der abzudampfenden Flüssigkeit gesetzt, worauf man die obere Hälfte anschraubt. Es gewährt Vortheil, in die obere Hälfte auf zwei entgegengesetzten Seiten starke Uhrgläser einzukitten, wodurch man, wenn ein Licht vor das eine gehalten wird, den Fortgang der Abdampfung beobachten kann. Unter diese kleineren Gefässe setzt man eine Oellampe mit einfacher Flamme, wodurch die Temperatur bis zu + 40° höchstens + 50° erhöht wird, und wobei das Wasser mit der grössten Leichtigkeit verdunstet, und sich in der luftleeren, nicht erwärmten, grösseren Kupferkugel condensirt. Je kälter man diese hält, um so weniger brauchen die Abdampfungsgefässe erwärmt zu werden. Es wäre von grosser Wichtigkeit für

für die Heilkunde, wenn keine andern als die auf diese Weise bereiteten Extracte als Heilmittel angewendet würden.

Nächst der Abdunstung im leeren Raum, ist die beste Concentrationsweise die Destillation in verschlossenen Gefässen. Das Sieden an sich ist bei der Extractbereitung nicht so nachtheilig, es wird es mehrentheils nur durch den Zutritt der Luft. Man kann daher sehr gut den grössten Theil des Wassers dadurch entfernen, dass man die Flüssigkeit in einem Destillationsapparat, worin kein Luftwechsel stattfinden kann, sieden lässt, indem man nachher die gänzliche Eindickung der concentrirten Flüssigkeit im Wasserbade oder besser im leeren Raume beendigt.

Die Wirkung, welche die Luft während des Abdampfens auf die Flüssigkeit ausübt, hört nicht nach der Abdampfung bis zum Extract auf, welches gewöhnlich von noch zurückgebliebenem Wasser noch weich ist, sondern sie fährt beständig fort; die Aerzte halten gewöhnlich die Jahre alten Extracte für wenig wirksam, und die narcotischen nach dieser Zeit für untauglich. Diejenigen Extracte, welche bis zum Hart- und Festwerden eingetrocknet werden können, erleiden nachher keine weitere Veränderung.

Die Consistenz der Extracte ist verschieden; im Allgemeinen haben sie Honigdicke; mehrere enthalten soviel von zerfliesslichen Salzen, dass sie nach und nach zu einer wie Syrup fliessenden Masse zergehen. Andere wagt man nicht so weit einzutrocknen, aus Furcht, ihre Wirksamkeit zu zerstören, und man sucht ihnen dann die gehörige Consistenz durch Einmengung von getrockneten Faecula und Pulver der getrockneten Pflanze zu geben, wie es mit den narcotischen der Fall ist, die aber auch ganz trocken dargestellt werden.

Mehrere Extracte bereitet man mit Spiritus; man nennt sie *Extracta spirituosa*, und sie enthalten dann nicht die in Alkohol unauflöslichen Salze, so wie kein Gummi aus der Pflanze, statt dessen aber Harz und bisweilen fettes Oel. Andere bereitet man so, dass die Pflanzensubstanz zuerst mit Spiritus, und alsdann mit Wasser ausgezogen wird, welche man, jedes für sich, zur dünnen Syrupsconsistenz abdampft, sie dann sehr genau mit einander vermischt und zur Consistenz von dickem Honig abdampft. Dabei verbinden

sich die Pflanzenstoffe mit einander, so dass die Masse homogen und durchscheinend wird, und das Harz aus dem Alkohol-Extract löst sich wirklich in der Masse des wässrigen Extracts auf. Diese Extracte werden *spirituoso-aquosa* genannt.

In Destillationsgefässen einer höheren Temperatur ausgesetzt, trocknen die Extracte zuerst aus, schmelzen dann und blähen sich auf, wobei sie sich unter Entwickelung von brennbaren Gasen, brenzlichem Oel und einer braunen sauren Flüssigkeit, die freie Essigsäure und bisweilen etwas essigsaures Ammoniak enthält, zersetzen. Sie lassen eine poröse, aufgeblähte Kohle zurück, nach deren Verbrennung kohlensaures Kali und kohlensaure Kalkerde, die gewöhnlich als pflanzensaure Salze in den Extracten vorhanden sind, zurückbleiben. Bisweilen findet man in der Asche Spuren von Kupfer, Blei oder Zinn, welche dann von den, zur Einkochung der Extracte gebrauchten Gefässen herrühren; und es ist daher das Verbrennen die sicherste Art, ausfindig zu machen, ob ein Extract durch unachtsame Bereitung metallhaltig geworden sei.

Wird ein Extract in Wasser aufgelöst, und hierzu dann Kochsalz oder ein anderes leicht auflösliches, nicht so leicht zersetzbares Salz bis zur völligen Sättigung der Flüssigkeit zugesetzt, so schlägt sich der grösste Theil des aufgelösten Extractes in Gestalt einer braunen, zähen Masse nieder. Dieser Niederschlag wird nur dadurch bewirkt, dass das Salzwasser das Extract nicht aufgelöst halten kann, welches sich aber in reinem Wasser wieder auflöst.

Die Extracte sollten in luftdicht verschliessbaren Gefässen aufbewahrt werden; aber gewöhnlich hat man sie in steinernen oder porzellanen, nur leicht mit aufgelegtem Deckel oder mit übergebundener Ochsenblase bedeckten Gefässen, wodurch die Luft nicht verhindert wird, sich in gleichem Maase, als ihr Sauerstoff vom Extract verschluckt wird, umzuwechseln. Um sie vor Schimmel zu bewahren, befeuchtet man ihre Oberfläche in dem Verwahrungsgefäss mit etwas Alkohol.

Wir können die Extracte in drei Hauptklassen eintheilen: In bittere, narcotische oder giftige, und adstringirende.

## A. Bittere Extracte.

Diese kann man wiederum eintheilen in rein bittere, *Extracta amara*, und in bittere.

*a) Rein bittere* werden zu pharmaceutischem Behuf bereitet aus Wermuth (*Artemisia Absinthium*), aus dem zarten, frisch ausgeschlagenen Laub der Birken (*Betula alba*), aus der Cascarillenrinde (*Croton Eluteria*), aus den Spitzen des Tausendgüldenkrauts (*Erythraea Centaurium*), aus den Chamillenblumen (*Matricaria Chamomilla*), aus der Alantwurzel (*Inula Helenium*), aus der Wurzel von *Gentiana lutea* und *purpurea*, aus der unreifen Schale der Wallnüsse (*Juglans regia*), aus dem Hopfen (*Humulus Lupulus*), aus der Schaafgarbe (*Achillea Millefolium*), aus dem Löwenzahn (*Leontodon Taraxacum*), aus den Schösslingen der Tannenzweige (*Pinus sylvestris*), aus dem Baldrian (*Valeriana officinalis* und *Phu*) und anderen mehr.

Die Natur des bitteren Bestandtheiles in diesen Extracten ist sehr ungleich, aber seine chemischen Charactere sind bis jetzt noch so wenig der Gegenstand von Untersuchungen gewesen, dass wir darüber nur sehr wenig sagen können. Man nahm in denselben einen gemeinschaftlichen Bestandtheil an, den man *Principium amarum* nannte, und dessen Hauptcharacter in dem bitteren Geschmack und in einer heilsamen Wirkung auf den Magen, oder, wie man es nannte, in seiner magenstärkenden Kraft lag. Zuweilen wird der bittere Stoff aus der filtrirten Auflösung des Extracts von Bleiessig gefällt, wodurch die Flüssigkeit farblos wird, zuweilen aber auch nicht. Mehrere bitteren Stoffe haben, wie die Versuche von Hopff zeigen, die Eigenschaft, durch Kohle gefällt zu werden, und zwar gleich gut durch Holzkohle wie durch Thierkohle. Aber um diese Art von Verbindung mit der Kohle zu veranlassen, ist mehrentheils ein anhaltendes Sieden mit derselben erforderlich. Jene Versuche wurden mit 1 Th. bitterem Extract, 6 Th. Kohle und 150 Th. Wassers angestellt. Auf diese Weise wurde der bittere Stoff gefällt aus den Extract. arnicae, corticis aurantiorum, calami, cardui benedicti, chamomillae, cichorii, fumariae, marrubii, millefolii, rhei, saponariae, simarubae, tanaceti und trifolii aquatici. Dagegen war er nicht fällbar aus den Extract. absinthii, aloës,

colocynthidis, gentianae und quassiae. In der Gentianawurzel ist eine Substanz enthalten, die krystallisirbar ist, und die ich weiter unten beschreiben werde. Sie hat einen bitteren Geschmack, ob sie aber den einzigen bitteren Bestandtheil des Gentianaextracts ausmacht, ist nicht untersucht. Bei Abhandlung der Zusammensetzung der einzelnen Pflanzentheile werde ich die wichtigsten Eigenschaften der in den oben angeführten Pflanzen enthaltenen bitteren Stoffe, so weit man sie kennt, beschreiben.

*b) Bittere Extracte* von Merkwürdigkeit sind folgende:

*Aloë*, welche von den verschiedenen Species von Aloë, nämlich *socotrina*, *perfoliata* und *spicata* erhalten wird. Die besseren Arten werden durch Auspressen der Blätter, oder selbst durch freiwilliges Ausfliessen aus dem an der Spitze abgeschnittenen und umgekehrt aufgehängten Blatte gewonnen, indem dieser Saft nachher geseiht und bei einer sehr gelinden Wärme zu einem Extract abgedampft wird, das allmälig so erhärtet, dass es sich pulvern lässt. Im Handel kommen mehrere Arten davon vor, nämlich *lucida*, *socotrina* und *hepatica*, die an verschiedenen Orten bereitet und nur wegen der Farbennüance unterschieden werden. Die sogenannte *Aloë caballina* wird durch Auskochen der Blätter gewonnen.

Die Aloë ist braun oder gelbroth, und hat einen sehr bitteren Geschmack. Sie löst sich dem grössten Theile nach in Wasser und in Alkohol auf. Wasser lässt eine pulverförmige braune Substanz unaufgelöst zurück, die sich in einem gewissen Grade in kochendem Wasser auflöst, sich aber beim Erkalten wieder grösstentheils niederschlägt. Diese Substanz backt zu einer weichen, in der Wärme schmelzenden, in Alkohol, Aether und Alkali leicht auflöslichen Masse zusammen. Aus diesem Grunde hat man sie für ein Harz angesehen, aber Braconnot's Versuche zeigen, dass sie Absatz ist, verbunden mit einem Antheil unzersetzten Extracts, die sich durch Digestion in Wasser mit Bleioxyd von einander trennen lassen. Der Absatz verbindet sich mit dem Bleioxyd, und das unveränderte Extract löst sich im Wasser auf. Aus dem Bleioxyd kann man vermittelst sehr verdünnter Salpetersäure, welche das Oxyd auflöst, den Absatz in Gestalt eines braunen Pulvers erhalten, welches in kal-

tem Wasser unauflöslich ist, kochendes Wasser gelbbraun färbt, schwierig von Alkohol aufgelöst, und daraus durch Wasser niedergeschlagen, und nach Verdampfung des Alkohols unverändert wieder erhalten wird. In Alkali ist es auflöslich und wird daraus durch Säuren gefällt. Der Absatz verbindet sich dabei mit der Säure, so dass man ihn wohl schwerlich anders, als durch Fällung mittelst eines Bleisalzes und Zersetzung des Niederschlags durch Schwefelwasserstoffgas, rein erhalten kann, indem man ihn dann mit Alkohol auszieht. Er brennt wie Zunder ohne Flamme und ohne zu schmelzen. Das unveränderte, in Wasser auflösliche Extract hat den Namen Aloëbitter bekommen. Es enthält noch eine kleine Menge Absatz aufgelöst, den man durch Digestion mit Bleioxyd abscheidet, worauf man die braune, an der Luft dunkel werdende Auflösung zur Trockne abdampft, die dabei ein gelbes, durchscheinendes, gummiähnliches Extract zurücklässt, welches bei gelinder Wärme schmilzt und einen safranartigen, sehr bitteren Geschmack hat. Zur Darstellung eines harzfreien Aloëbitters hat Winckler folgende Methode angegeben: Man vermischt 1 Th. Aloë mit 10 Th. krystallisirten schwefelsauren Natron und 16 Th. Wasser, und kocht bis die Aloë aufgelöst ist. Beim Erkalten schlägt sich das Harz nieder und es krystallisirt Glaubersalz; das Aloëbitter aber bleibt in der Salzlösung. Das beim Erkalten abgesetzte wird nochmals mit 3 Th. Wassers gekocht, und die wiederum erkaltete Flüssigkeit zu der vorigen gegossen. Die Salzlösung wird in einer Porzellanschale im Wasserbade abgedampft; während der Concentration setzt sich das meiste Aloëbitter auf der Oberfläche der Flüssigkeit ab und kann abgenommen werden. Es wird alsdann in 82 procent. Alkohol aufgelöst, und mit solchem auch das Glaubersalz behandelt; der Alkohol wird abdestillirt, und der bittere Stoff bleibt als ein klares, gelbliches Extract zurück, ungefähr 0,34 vom Gewicht der angewandten Aloë betragend. Es enthält nur noch so wenig Harz, dass seine wässrige Lösung von neutralem essigsaurem Bleioxyd kaum getrübt wird. Bei der Destillation gibt es eine saure Flüssigkeit, Spuren von Ammoniak enthaltend, ein dickes brenzliches Oel, und eine poröse Kohle, die nach völliger Verbrennung Spuren von Kali hinterlässt.

Die Auflösung der Aloë in Wasser wird, mehrere Monate für sich stehen gelassen, ohne zu schimmeln oder zu faulen, dick und dann stark von Galläpfelinfusion gefällt. Das Aloëbitter löst sich in wasserhaltigem Alkohol, aber weder in wasserfreiem Alkohol, noch in Aether auf. Mit Chlor gibt seine Auflösung in Wasser ein Coagulum, welches dem im Wasser unauflöslichen Theil der Aloë gleicht. Von kalter Schwefelsäure wird es ohne Veränderung aufgelöst. In kalter Salpetersäure löst es sich mit grünlicher Farbe auf, und in der Wärme bildet sich Aepfelsäure, Oxalsäure und eine röthliche, harzähnliche, nach Vanille riechende Substanz, die bei gelinder Hitze detonirt. In Wasser aufgelöstes Aloëbitter wird durch Vermischung mit freien Säuren heller, indem dabei ein geringer Niederschlag entsteht. Von Alkali wird seine Auflösung dunkelroth gefärbt. Auch von Eisenoxydsalzen wird sie dunkelroth. Von Zinnchlorür wird sie unbedeutend, und von essigsaurem Bleioxyd, weinsaurem Antimonoxyd-Kali, Zinnchlorid, so wie Mangan-, Zinn- und Kupfersalzen, gar nicht gefällt. Salpetersaures Quecksilberoxydul und Silberoxyd bewirken darin erst nach einiger Zeit einen Niederschlag.

Die Aloë wird sehr viel in der Heilkunde angewendet, und ist eines der gewöhnlichsten und kräftigsten Abführungsmittel.

*Coloquintenbitter.* Es wird aus dem Mark von *Cucumis Colocynthis* erhalten, und ist ausgezeichnet durch seine grosse Bitterkeit. Man nimmt das Mark heraus, befreit es von den Kernen, zerschneidet es und zieht es mit kaltem Wasser aus. Nach Vauquelin muss diess mit kaltem geschehen, und diese Auflösung dann bei gelinder Wärme abgedampft werden, wobei sie sich trübt und ölähnliche, nach dem Erkalten erstarrende Tropfen absetzt, die sich so lange absetzen, als man noch abzudampfen hat. Diese sind nun das Coloquintenbitter (Colocynthin). Sie lösen sich leicht in Alkohol auf. Nach Braconnot wird das Mark mit Wasser ausgekocht, das Decoct zur Trockne verdampft und der Rückstand mit Alkohol behandelt, welcher das Gummi unaufgelöst lässt und den bitteren Stoff, nebst essigsaurem Kali, aufnimmt. Die Alkoholauflösung wird abgedampft und der Rückstand mit einer sehr geringen Menge Wassers behandelt, welches das Kalisalz auflöst und den grössten Theil des bitteren

Stoffs unaufgelöst lässt. Es bildet nach dem Trocknen eine röthliche oder gelbbraune, durchscheinende, spröde und gesprungene Masse, die sich leicht zu einem gelblichen Pulver reiben lässt. Nach Braconnot stellt es schwach die Farbe des gerötheten Lackmuspapiers wieder her. Erhitzt, brennt es mit Flamme, wie ein Harz, und bei der Destillation gibt es etwas Ammoniak. Zur Auflösung bedarf es etwas weniger als das 5fache seines Gewichts kalten Wassers; von kochendem wird es in noch grösserer Menge aufgelöst, und beim Erkalten setzt sich nichts ab. Auch in Alkohol und in Aether ist es auflöslich. Chlor bewirkt in seiner Auflösung in Wasser einen in Alkohol auflöslichen Niederschlag. Sowohl Säuren als stark zerfliessliche Salze, wie Chlorcalcium und essigsaures Kali, schlagen es in einer zusammenhängenden, klebrigen Masse nieder, die sich nicht mehr in Wasser auflöst, und sich wie das nach Vauquelin's Vorschrift bereitete zu verhalten scheint. Dagegen wird es nicht von kaustischem Alkali, Baryt- oder Kalk-Wasser gefällt. Es wird niedergeschlagen von schwefelsaurem Eisenoxydul, schwefelsaurem Kupferoxyd und salpetersaurem Quecksilberoxyd, nicht bedeutend aber von Quecksilberchlorid, salpetersaurem Silberoxyd oder essigsaurem Bleioxyd. — Von Galläpfelinfusion wird es mit hellgelber Farbe zu einer so dicken Masse gefällt, dass das Glas umgekehrt werden kann, ohne dass sie ausfliesst. Der Niederschlag ist sowohl in Alkohol als in kochendheissem Wasser, woraus er sich beim Erkalten absetzt, auflöslich. Nach den Versuchen von Herberger erhält man das Colequintenbitter auf folgende Weise noch reiner: Man erschöpft das Wasserextract mit Alkohol, verdunstet die Lösung, löst den Rückstand in einer grossen Menge warmen, aber nicht kochenden, Wassers auf, und fällt die filtrirte durchsichtige Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd. Das Bitter bleibt in der Flüssigkeit aufgelöst; aus dieser entfernt man das überschüssig zugesetzte Blei durch Schwefelwasserstoffgas, filtrirt sie dann und verdunstet sie zur Consistenz eines klaren Syrups. Vermischt man diesen Syrup mit einem kleinen Ueberschuss von Ammoniak, so wird das Bitter in gelben Flocken gefällt, die man wohl auspresst, hierauf in Alkohol löst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, filtrirt und zur Trockne verdunstet. Es ist klar, dass wenn

das Bleisalz daraus eine fremde Substanz ausfällt, und das Ammoniak eine andere nicht bittere Substanz gelöst zurückhält, das Bitter nach Herbergers Methode reiner erhalten werden muss, als nach den vorhin beschriebenen Methoden. Nichts desto weniger stimmen die Eigenschaften des nach Herberger dargestellten Bitters mit dem von Braconnot beobachteten überein, nur wird die wässrige Lösung des Bitters nach Herberger durch Galläpfelinfusion nicht gefällt, sondern nur getrübt, woraus hervorgeht, dass das nach Braconnot dargestellte Bitter die Fällbarkeit durch Galläpfelinfusion einer beigemischten fremden Substanz verdankt.

Das Coloquintenextract wird in der Medicin als ein kräftiges Abführungsmittel gebraucht.

*Bitterer Stoff der Rhabarber.* Dieses sogenannte Rhabarberbitter wird, nach Pfaff, erhalten, wenn das mit Wasser bereitete und so gut wie möglich ausgetrocknete Extract mit wasserfreiem Alkohol digerirt wird, wovon man nachher den grössten Theil abdestillirt und den Rückstand behutsam eintrocknet. Er bildet eine dunkelbraune, glänzende, undurchsichtige Masse, von einem eigenen, höchst unangenehmen Rhabarber-Geruch und Geschmack, welcher letztere zugleich etwas zusammenziehend ist. Bei der Destillation gibt er kein Ammoniak, und beim Erhitzen in offener Luft wird er unter Verbreitung des Geruches nach gebranntem Zucker zerstört. In der Luft wird er feucht, und in Wasser ist er in allen Verhältnissen auflöslich; die Auflösung ist rothbraun und verdünnt gelb. Er ist in Alkohol und in weniger als dem 5fachen seines Gewichtes Aether auflöslich. Von Salpetersäure wird er in Aepfelsäure und Oxalsäure verwandelt. Die Alkalien färben seine Auflösung braun, ohne sie zu fällen; Baryt- und Kalkwasser scheiden rothbraune Flocken ab. Seine Auflösung wird von Eisensalzen grün gefärbt, und nach einiger Zeit schlägt sich eine dunkelgrüne Substanz nieder. Schwefelsaures Kupferoxyd färbt ihn grünbraun und bildet nach einigen Stunden einen braunen Niederschlag. Salpetersaures Bleioxyd wird davon schwach, aber essigsaures Bleioxyd und salpetersaures Quecksilberoxydul stark mit gelber Farbe gefällt. Er wird nicht gefällt von Alaun, von weinsaurem Antimonoxydkali, von Zinksalzen, von Zinnchlorür und

von Quecksilberchlorid; ferner nicht von Galläpfelinfusion; dagegen aber fällt er, wie Gerbstoff, die Leimauflösung in weichen, rothgelben Flocken.

Diese Substanz wird in der Medicin als ein magenstärkendes und in grösserer Dosis als Abführungsmittel gebraucht.

## B. Narcotische oder giftige Extracte.

Verschiedene Pflanzen oder gewisse ihrer Theile bringen bei Menschen und Thieren, wenn sie von diesen genossen werden, eigenthümliche, sehr heftige Wirkungen hervor, die, je nach der ungleichen Dosis, in Hitze, Schwindel, Raserei, Convulsionen, oder auch in Gefühllosigkeit und Schlaf bestehen; in noch grösserer Menge genossen verursachen sie den Tod. Diese Wirkungen bezeichnet man mit dem gemeinschaftlichen Namen narcotische. Die Anzahl von narcotischen Pflanzen ist sehr gross. Die gewöhnlicheren sind: *Aconitum*, *Atropa Belladonna*, *Sium latifolium*, *Aethusa officinalis*, *Conium maculatum*, *Cicuta virosa*, *Hyoscyamus niger*, *Nicotiana Tabacum*, *Datura Stramonium*, *Digitalis purpurea*, *Lactuca virosa etc.* Man stellte sich vor, dass die ziemlich ähnlichen medicinischen Wirkungen bei diesen Pflanzen auch einen, denselben gemeinschaftlichen Bestandtheil, als Ursache dieser Wirkungen, voraussetzten, und nannte denselben *Principium narcoticum*. Man versuchte gleichwohl vergebens, einen solchen Stoff isolirt darzustellen. Als die vegetabilischen Salzbasen entdeckt wurden, und man mit Sicherheit fand, dass sie die Ursache der giftigen Wirkungen der Krähenaugen, der falschen Angustura u. s. w. seien, so fing man an, auch in jenen Pflanzen solche Salzbasen aufzusuchen; auch haben wir gesehen, dass man in den meisten von diesen eine Pflanzenbasis gefunden hat. Und in Betreff derer, worin eine solche noch nicht gefunden worden ist, kann man wohl vermuthen, dass sie künftig darin entdeckt werden, wiewohl man sich auch vorstellen kann, dass giftige Pflanzenstoffe existiren können, ohne nothwendig basische Eigenschaften zu besitzen. Inzwischen kann man es als entschieden betrachten, dass die meisten narcotischen Extracte ein Salz von einer Pflanzenbase ent-

halten, vermischt mit einer, gewöhnlich selbst ganz unschuldigen und unwirksamen extractförmigen Substanz, so dass also die Bezeichnung *Extracta narcotica* keine wissenschaftlich chemische, sondern nur eine pharmaceutische Unterscheidung in sich begreift.

Extracte von solchen Pflanzen, die in der Heilkunde angewendet werden, sind von *Aconitum Napellus*, *Atropa Belladonna*, *Conium maculatum*, *Helleborus niger*, *Hyoscyamus niger*, *Nicotiana Tabacum*, *Datura Stramonium*, *Strychnos Nux vomica*, *Papaver somniferum* und *Digitalis purpurea*.

## C. Adstringirende Extracte.

Die Benennung *Extracta adstringentia* bezeichnet nichts Anderes als Extracte, welche eine Gerbsäure enthalten, die oft an und für sich extractförmig ist und, wie wir bereits gesehen haben, die Eigenschaft der extractiven Stoffe besitzt, beim Abdunsten an der Luft Absatz zu bilden. Ich verweise im Uebrigen auf das, was bereits bei den Gerbsäuren angeführt worden ist.

## PFLANZENFARBEN.

Die lebenden Pflanzen prangen mit den schönsten Farben. Unzählbare Abänderungen von Grün zieren die Kronen der Bäume und bedecken die Wiesen. Die Farben der meisten Blumenkronen sind schön und wetteifern mit dem Regenbogen an Glanz und Reinheit. Aber ausser diesen beherbergen die Pflanzen in ihrem Innern gefärbte Stoffe, welche die Kunst aus ihnen auszieht, um sie auf Zeugen von Wolle, Seide, Baumwolle und Leinen zu befestigen. In der Kenntniss dieser Farbstoffe und der Kenntniss der Methoden, sie auszuziehen und zu befestigen, besteht die Färbekunst, die sich im Ganzen mit lauter chemischen Erscheinungen beschäftigt, die indessen mitunter von sehr verwikkelter Beschaffenheit sind.

Es lassen sich keine allgemeine chemische Charactere, die auf alle vegetabilischen Farbstoffe passen, angeben. Ihr einziger gemeinschaftlicher Character ist ihre Farbe, und dass diese Farbe entweder den Farbstoff des Theils der Pflanze, worauf sie vorkommt, ausmacht, oder auch dass sie zum Färben des Leinens, der Baumwolle, Seide und Wolle angewandt werden kann. Sie begreifen also keine wissenschaftlich begründete Klasse, sondern müssen als Körper betrachtet werden, die man wegen ihres technischen Zweckes, Farben zu geben, zusammengestellt hat.

Sie gehören mehreren Klassen von Körpern an; einige derselben krystallisiren, andere gleichen den Harzen, Extractivstoffen und ihren Absätzen, und bilden also nicht solche Gattungen von Pflanzenstoffen, wie z. B. Fette, Oele, Harze, Zuckerarten. Einige derselben besitzen die Eigenthümlichkeit, unter gewissen Umständen eines Theils ihres Sauerstoffs beraubt werden zu können, und dabei ihre Farbe zu verlieren oder zu verändern, dann aber durch Wiederaufnahme von Sauerstoff aus der Luft ihre frühere Farbe wieder zu erhalten. In dieser Beziehung gleichen sie gefärbten Metalloxyden, welche abwechselnd desoxydirt und höher oxydirt werden können. Dieses Verhalten kannte man nur bei einigen derselben, z. B. Indigo, Lackmus. Aber Kuhlmann hat später

gezeigt, dass es auch bei dem Farbstoff des Campechenholzes, Brasilienholzes, rothen Kohls, der rothen Rübe und des Coccusroths Statt findet. Es ist wahrscheinlich, dass es auch noch bei vielen anderen der Fall ist. Die Reductions-Methoden, derer man sich bedienen kann, sind: 1) Man stellt in eine saure Flüssigkeit, die den Farbstoff aufgelöst enthält, ein Stück metallischen Zinks; 2) man vermischt die Lösung des Farbstoffs mit frisch gefälltem Hydrat von Eisenoxydul oder Zinnoxydul, die sich dann auf Kosten des Farbstoffs höher oxydiren; 3) man sättigt die Lösung des Farbstoffs mit Schwefelwasserstoff, verschliesst die Flasche gut und stellt sie einige Zeit hin, während dessen allmälig Schwefel niederfällt, und die Farbe verschwindet, und 4) man vermischt den Farbstoff mit der Lösung irgend eines Schwefelsalzes oder auch nur mit der eines Schwefelalkalis. Diese letzteren bringen jedoch zuweilen eine solche Veränderung in der Zusammensetzung des Farbstoffs hervor, dass die Farbe durch Oxydation nicht wieder hervorgebracht werden kann. So kann die Farbe des rothen Kohls und der rothen Rübe wieder hergestellt werden, wenn sie mit Zink reducirt war, aber nicht, wenn sie mit einem Schwefelsalz reducirt worden ist.

Die schweflige Säure hat die Eigenschaft, verschiedene Pflanzenfarben zu bleichen; dieses Bleichen geschieht aber nicht durch Reduction, sondern dadurch, dass sich der Farbstoff damit zu einem Körper vereinigt, der so lange farblos ist, als diese Verbindung besteht. Von dieser Art von Bleichung macht man öfters technische Anwendung *). Weil schwaches Chlorwasser die Farbe wieder herstellt, so könnte es scheinen, als fände eine Reduction des Farbstoffs statt; aber es ist dabei nicht die Farbe, welche oxydirt wird, sondern die schweflige Säure, die sich in Schwefelsäure verwandelt. Aus diesem Grunde wird die Farbe auch wieder hergestellt durch Schwefelsäure, wodurch die schweflige Säure unverändert ausgetrieben wird. In beiden Fällen bekommt die Farbe eine etwas andere Nüançe, die von einer

*) So pflegt man z. B. Obstflecken in Kleidern auf die Weise leicht auszumachen, dass man den Fleck mit Wasser befeuchtet und über brennenden Schwefel hält.

Vereinigung mit Schwefelsäure herrührt. Hält man z. B. die blauen Blumen von *Campanula* in den Dampf von brennendem Schwefel, so werden sie weiss; taucht man sie dann in sehr schwaches Chlorwasser, so werden sie roth mit derselben Farbennüançe, welche dieselben Blumen erhalten, wenn man sie in sehr verdünnte Schwefelsäure taucht.

Diese Reductions- und Bleichungs-Erscheinungen kennt man jedoch nur bei blauen und rothen Pflanzenfarben; von gelben und grünen ist noch kein Beispiel bekannt.

Chlor zerstört und bleicht im Allgemeinen die Pflanzenfarben ohne Ausnahme, einige schnell, andere erst nach längerer Einwirkung, aber dieses geschieht durch eine Zerstörung ihrer Zusammensetzung.

Die Pflanzenfarben nach allgemeinen, chemischen Eigenschaften, z. B. in extractartige, harzartige u. s. w., einzutheilen, gibt keinen recht anwendbaren Grund der Classification; denn viele Farbstoffe verhalten sich so eigenthümlich, dass sie nicht mit andern zusammenstellbar sind. Ich werde daher hier die gleichgefärbten zusammen anführen.

## 1) Rothe Pflanzenfarben.

*Krapp*, Färberröthe, ist die Wurzel von *Rubia tinctorum*, die in Klein-Asien und an mehreren Orten in Europa cultivirt wird. Der levantische ist der beste. Man trennt davon die kleinen Wurzelfasern und die Wurzelschale, die den Namen Mullkrapp oder Krappkleie bekommen, so wie auch das Mark, das Korkkrapp genannt wird, und sucht das Holz der Wurzel allein zu bekommen, das, zerstossen und in Tonnen gepackt, unter dem Namen echter Krapp in den Handel kommt. In der Levante wird er Lizzari oder Alizzari genannt. Die Krappwurzel gehört zu den vorzüglichsten und am meisten angewandten Farbmaterialien des Pflanzenreichs, sowohl wegen ihres Farbenreichthums als auch wegen der Beständigkeit und Mannichfaltigkeit der Nüançen ihres Farbstoffs. Diese Wurzel ist der Gegenstand der Untersuchungen mehrerer Chemiker gewesen, und müsste also sowohl in Betreff der darin vorkommenden verschiedenen Farbstoffe, als auch der chemischen Eigenschaften derselben sehr wohl bekannt sein. Allein dieses ist keineswegs der

Fall, und sie verdient der Gegenstand neuer Untersuchungen zu werden, welche, wenn sie vielleicht auch nichts von besonderer Wichtigkeit zu dem, was man in technischer Hinsicht davon bereits weiss, hinzufügen würde, doch gewiss von wahrem wissenschaftlichen Werth für die vollständige Erforschung der Farbstoffe überhaupt werden dürfte. Die Krappwurzel enthält nämlich nicht einen, sondern mehrere Farbstoffe von ähnlichen, jedoch nicht völlig gleichen Eigenschaften und Farbennüançen; aber sie sind schwer so vollständig von einander zu scheiden, dass man sicher sein könnte, einen ungemischten Körper der Untersuchung zu unterwerfen; daher ist es gekommen, dass während der eine Chemiker sie alle nur für einen Farbstoff nahm, ein anderer zwei, und ein dritter noch mehrere darin zu finden glaubte, und dass also Jeder Gemenge untersucht hat, weshalb die von Einem angegebenen Resultate nicht in allen Theilen von Anderen wieder erhalten werden konnten.

Kuhlmann stellte gute Versuche über die Krappwurzel an; als man zufolge derselben den Farbstoff der Krappwurzel zu kennen glaubte, zeigten Robiquet und Colin, dass seine Eigenschaften sehr verschieden wären von denen, welche Kuhlmann gefunden hatte; Gaultier de Claubry und Persoz glaubten daraus zwei Farbstoffe dargestellt zu haben, und zuletzt hat Runge nicht weniger als 5 darin gefunden. Runge's Versuche übertreffen an Genauigkeit alle die seiner Vorgänger, wiewohl sie diesen Gegenstand bei Weitem nicht erschöpft haben. Einige von mir angestellte Versuche bestätigen im Allgemeinen die Richtigkeit von Runge's Angaben, aber, ungeachtet der Zeit, welche ich auf diese Versuche verwandt habe, bin ich doch nicht im Stande, alle die mit diesem Gegenstande verwickelten Umstände so aufzuklären, als es geschehen müsste. Eine reine Uebersicht kann ich also von dem, was die Krappwurzel enthält, nicht geben, sondern muss dafür die abweichenden Resultate der Untersuchungen mehrerer Chemiker anführen, von denen eine jede etwas enthält, was richtig ist und in den Angaben anderer fehlt. Eine der wichtigsten Entdeckungen in Betreff des Krapp-Farbstoffs war die von Robiquet und Colin beobachtete Sublimirbarkeit desselben in Krystallen, welche zu der Vermuthung berechtigte, dass

wenigstens dieser rein und in isolirtem Zustand erhalten werden könnte; aber Runge hat gezeigt, dass drei der Farbstoffe des Krapps sublimirt werden können, wiewohl nur einer davon Krystallform annimmt. Jene Chemiker haben diesen Farbstoff *Alizarin* genannt, abgeleitet von dem Handelsnamen des Krapps in der Levante. Zur Darstellung dieses Farbstoffs befolgten sie anfänglich folgendes Verfahren: 1 Th. gemahlener Krapp wird mit 3 bis 4 Th. kalten Wassers angerührt, nach 8 bis 10 Minuten wird die Flüssigkeit ausgepresst und sogleich filtrirt. Nach einer Weile gelatinirt sie. Die Masse wird dann auf ein Filtrum gelegt, um die Flüssigkeit von dem Gelatinirten ablaufen zu lassen. Noch ehe letzteres ganz trocken geworden ist, wird es mit wasserfreiem Alkohol behandelt, so lange, als dieser sich noch roth färbt. Der Alkohol wird bis auf ³/₄ abdestillirt. Die zurückbleibende trübe Flüssigkeit wird mit etwas Schwefelsäure versetzt, bis sie klar wird, worauf man den Farbstoff mit Wasser ausfällt und so lange auswäscht, als noch das durchlaufende gelbliche Wasser mit einem Barytsalz auf Schwefelsäure reagirt, worauf man ihn trocknet; er hat dann das Ansehen von spanischem Schnupftaback. Einer anhaltend gelinde erhöhten Temperatur ausgesetzt, sublimirt er sich, indem er ein gelbliches Gas bildet, das wie erhitztes Fett riecht und sich in kleinen rothen, dem natürlichen chromsauren Bleioxyd ähnlichen Krystallen condensirt.

Nach dem eben beschriebenen Verfahren erhält man nur eine kleine Menge von Farbstoff. Die grössere Menge desselben bleibt in der Wurzel zurück. Robiquet und Colin haben daher eine andere Methode zur Abscheidung des färbenden Princips empfohlen, welche darin besteht, dass man die Wurzel mit ²/₃ oder mit ihrem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure mit der Vorsicht vermischt, dass sich die Masse nicht erhitzt. Dann lässt man sie einige Tage lang stehen, während welcher Zeit alle, ausser dem Farbstoff, vorhandene Substanzen durch die Schwefelsäure verkohlt werden. Erhitzt sich die Masse, so wird auch von dem Farbstoff ein grosser Theil verkohlt. Sie wird hierauf gewaschen, um alle Säure daraus zu entfernen; hierbei bleibt der Farbstoff mit der Kohle innig vermischt zurück. Diese Masse behandelt man anfangs mit kaltem Alkohol, um daraus

ein wenig fettige Substanz auszuziehen, hierauf erschöpft man sie mit kochendem Alkohol, vermischt diese Lösungen mit Wasser, destillirt daraus den Alkohol ab, und filtrirt die zurückbleibende Flüssigkeit, wobei das Alizarin in reinem Zustande auf dem Filter bleibt.

Kuhlmann und Zenneck haben andere Methoden zur Darstellung angegeben. Die Krappwurzel enthält einen gelben Farbstoff, welcher in kaltem Wasser auflöslich ist, und welcher, indem er sich mit dem rothen Farbstoff vermischt, die Schönheit dieses letzteren beeinträchtigt. Durch Waschen mit kaltem Wasser muss man daher suchen, die Krappwurzel von diesem gelben Farbstoff zu befreien. Robiquet und Colin glauben, dass man durch zweimal wiederholtes Maceriren der Krappwurzel mit 4 Th. kalten Wassers dahin gelange, den gelben Farbstoff daraus zu entfernen; andere Chemiker dagegen glauben, dass dazu mehrere Wochen langes Abwaschen erforderlich sei. Kuhlmann erschöpft die mit Wasser behandelte Krappwurzel mit kochendem Alkohol und, nachdem er durch Destillation die Alkohollösungen concentrirt hat, vermischt er diese mit Schwefelsäure und hierauf mit Wasser. Hierbei fällt alles Alizarin mit einigen fremden Körpern nieder. Der Niederschlag wird dann gewaschen, getrocknet und mit Aether behandelt, welcher das Alizarin auflöst, und beim Verdunsten in krystallinischer Gestalt rein absetzt. Nach einer späteren Vorschrift von Robiquet soll man die mit Wasser gewaschene Wurzel mit Alkohol extrahiren, das Alkoholextract ein Paar mal mit kleinen Portionen Aethers behandeln, um daraus ein Fett auszuziehen, wobei jedoch immer ein wenig Alizarin mitgelöst wird, und den Rückstand sublimiren.

Zenneck glaubt gefunden zu haben, dass der rothe Farbstoff sich besser in zuckerhaltigem Wasser auflöse, als in reinem Wasser, und schreibt daher vor, der pulverisirten und in Wasser eingerührten Krappwurzel Ferment zuzusetzen, und dieses Gemisch zur Zerstörung des darin enthaltenen Zuckers gähren zu lassen, den Rückstand zu waschen, und ihn dann nach Kuhlmann's Methode weiter zu behandeln.

Das Alizarin besitzt folgende Eigenschaften: Es ist geruch- und geschmacklos. Nach Robiquet und Colin ist es

es vollkommen neutral, nach **Zenneck** aber ist es schwach sauer. Es sublimirt sich leicht in langen, glatten Nadeln, die grösstentheils haarförmig, biegsam, und schmutzig orange sind. Bei der Sublimation zersetzt sich ein Theil des Alizarins, und damit sich die Zerstörung nicht auf eine grosse Menge desselben erstrecke, ist es nöthig, die Sublimation in sehr flachen Gefässen vorzunehmen. **Robiquet** sublimirt es in einem grösseren Platintiegel mit Deckel, den er in einen Ofen stellt und mit glühenden Kohlen erhitzt, aber so gelinde, dass die Operation eine halbe Stunde dauert. Man lässt den Tiegel mit dem Ofen langsam erkalten; dann findet man in dem Tiegel beim Oeffnen rothe Nadeln, die oft zolllang sind, und mit der Vorsicht herausgenommen werden, dass keine Kohle daran hängen bleibt. Aus der auf dem Boden des Tiegels gebliebenen Kohle erhält man oft durch neue Erhitzung noch schönere Krystalle. Bei der Sublimation verbreitet das Alizarin einen aromatischen Benzoë-Geruch. In kaltem Wasser fällt es zu Boden und ist darin fast unauflöslich. Kochendes Wasser löst davon eine kleine Menge mit schöner Rosenfarbe auf. Alkohol von 0,83 löst das Alizarin auf; bei $+ 12^0$ bedarf ein Theil davon 212 Th. Alkohol; die Lösung ist roth gefärbt. Aether von 0,73 löst bei $+ 12^0$ nur $^1/_{160}$ Alizarin auf, und die Lösung ist gelb oder orange. Schwefelkohlenstoff, Terpenthinöl, Petroleum und fette Oele lösen es in kleiner Menge auf und erhalten davon eine röthlich-gelbe Farbe. Chlor hat wenig Wirkung auf das Alizarin, aber es schwächt allmälig seine röthliche Nüançe und ertheilt ihr einen Stich ins Gelbe. Jod übt keine Wirkung darauf aus. Schwefelsäure löst es mit blutrother Farbe auf, und durch Wasser wird es aus dieser Lösung wieder gefällt. Salpetersäure und Salzsäure lösen es auf und verändern es ein wenig. Die Lösung ist röthlichgelb, und die in Salpetersäure zieht sich mehr in's Gelbe. Die verdünnten Säuren lösen es nicht auf. Mit den Alkalien bildet es röthlich violette, auflösliche Verbindungen. Die gesättigten und verdunsteten Lösungen krystallisiren nicht. Die Lösung desselben in Ammoniak verliert ihr Ammoniak. Von kohlensauren Alkalien wird das Alizarin mit violetter Farbe aufgelöst. Die zweifach-kohlensauren Alkalien wirken nur in der Siedhitze darauf. Mit den alkalischen Erden gibt es violette oder lilla-

farbene Niederschläge, und mit der Thonerde einen rothen oder rothbraunen Niederschlag. Mit den Metalloxyden bildet es unlösliche, violette oder bräunlich rothe Verbindungen.

Das durch irgend ein Mittel auflöslich gemachte Alizarin hat viel Neigung, sich in einen Absatz zu verwandeln, eine Neigung, die es für sich und in unauflöslichen Verbindungen nicht zeigt. Diese Eigenschaft spricht sich so stark aus, dass sich das Alizarin in der gemahlenen Krappwurzel allmälig zersetzt, wenn diese nicht trocken ist, oder in nicht wohl verschlossenen Gefässen verwahrt wird.

Robiquet hat das Alizarin durch Verbrennung mit Kupferoxyd analysirt; nach ihm ist es zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 71,062 | — | 37 | — | 71,096 |
| Wasserstoff | 3,744 | — | 24 | — | 3,764 |
| Sauerstoff | 25,194 | — | 10 | — | 25,140 |

Die berechnete Anzahl von Atomen ist jedoch keineswegs zuverlässig. Das Alizarin hat die Eigenschaft, sich mit Basen zu verbinden, so dass seine Sättigungscapacität bestimmt werden kann, aber dies ist nicht geschehen, und es ist wahrscheinlich, dass diese eine andere Anzahl von einfachen Atomen ergeben wird.

Persoz und Gaultier de Claubry schreiben folgende Methode vor, um aus dem Krapp zwei Farbstoffe auszuziehen: Die gepulverte Wurzel wird mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, darauf mit 0,09 vom Gewicht der Wurzel concentrirter Schwefelsäure vermischt, und dann so lange gekocht, bis alles darin vorhandene Gummi und Amidon sich in Stärkezucker verwandelt haben, worauf man die Flüssigkeit filtrirt, und aus dem Pulver alle freie Säure auswäscht, bis die Flüssigkeit farbenlos durchgeht. Jetzt wird das Pulver mit einer Lösung von kohlensaurem Natron digerirt, welches, wenn es im Ueberschuss zugesetzt worden war, einen darin löslichen Farbstoff auszieht. Die Natronlösung wird abfiltrirt, das Wurzelpulver wohl ausgewaschen, und mit einer Auflösung von Alaun so oft wiederholt digerirt, bis durch neu aufgegossene Alaunlösung nichts mehr ausgezogen wird. Aus diesen beiden Auflösungen werden die Farbstoffe durch Schwefelsäure ausgefällt. Der mit Alkali ausgezogene

Farbstoff ist dunkelroth, der mit Alaunlösung ausgezogene aber ist rosenroth.

Eine andere von ihnen angegebene Methode besteht darin, dass man ein wenig Zinnoxydul in kaustischem Kali auflöst, und mit der zinnhaltigen Lauge die Wurzel geradezu auskocht, die alkalische Lösung mit Schwefelsäure fällt, und aus dem Niederschlag den rosenrothen Farbstoff durch Kochen mit Alaunlösung auszieht, wobei der dunkelrothe ungelöst zurückbleibt. — Diese beiden Farbstoffe sind in Aether auflöslich, und werden daraus durch freiwilliges Verdunsten krystallisirt erhalten. Sie beschreiben ausserdem mehrere Eigenschaften derselben, wobei ich mich jedoch nicht aufhalten will, da beide, wie wir weiter unten sehen werden, Gemische von mehreren Farbstoffen sind.

Runge hat aus dem Krapp ausgeschieden: drei in Wasser unlösliche rothe Farbstoffe, die alle drei zum Färben angewendet werden können, einen in Wasser löslichen gelben, den bereits schon Kuhlmann beobachtet hatte, und einen im Wasser unlöslichen braunen. Die drei rothen Farbstoffe nennt er Krapp-Purpur, Krapp-Roth und Krapp-Orange, und beschreibt ihre Darstellung auf folgende Weise:

1. *Krapppurpur.* Er wird erhalten, wenn die Krappwurzel mit Wasser ausgelaugt, und darauf die gewaschene Masse mit einer starken Auflösung von Alaun ausgekocht wird. Zu 15½ Pfund Krapp, der wohl ausgewaschen ist, werden 12 Pfund Alaun und 70 Pfund Wasser zur ersten Auskochung, und 6 Pfund Alaun und 70 Pfund Wasser für die folgenden Auskochungen genommen. Das erste Mal kocht man 1 Stunde lang, nachher nur ½ Stunde. Während des Erkaltens der siedendheiss filtrirten Lösungen, fällt eine rothbraune Substanz nieder, die abgeschieden wird, und aus der klaren rothen Alaunauflösung wird der Krapppurpur mit einem Gemisch von 3 Pfund Schwefelsäure und 9 Pfund Wasser ausgefällt. Der Niederschlag hat sich erst nach einigen Tagen völlig abgeschieden, und wiegt nach dem Trocknen etwa 1½ Loth. Er wird zuerst mit Wasser gewaschen und dann, zur Ausziehung von Thonerde, mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Hierauf wird er mit 90procentigem Alkohol ausgezogen, der Alkohol bis zu einem gewissen Grade abdes-

tillirt, und der Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen; hierbei setzt sich der Krapppurpur als ein krystallinisches Pulver ab, welches wieder in kochendem Alkohol bis zur Sättigung aufgelöst wird, woraus es sich beim Erkalten reiner und grösstentheils als ein krystallinisches Pulver absetzt. Er bildet nun ein leichtes, schön pomeranzenrothes Pulver, welches folgende Eigenschaften besitzt: Es schmilzt beim Erhitzen zu einem dunkelbraunen, zähen Liquidum, welches bei stärkerer Erhitzung einen rothen Dampf entwikkelt, der sich theils zu einem rothen Anflug, theils zu einer zähen, rothbraunen Masse verdichtet. Dabei wird es theilweise zersetzt, und das einmal sublimirte wird auf dieselbe Weise partiell zersetzt, mit Zurücklassung von Kohle; aber das Sublimat zeigt durchaus nichts krystallinisches. In kaltem Wasser ist es wenig auflöslich, kochendes Wasser löst aber mehr davon auf. Die Auflösung hat eine dunkele Rosenfarbe und lässt beim Erkalten nichts fallen. Von Alkohol und Aether wird es mit hoch pomeranzenrother Farbe aufgelöst. Wird die Lösung in Alkohol mit ein wenig Wasser vermischt, bis sie anfängt sich zu trüben, und dann umgeschüttelt, so erhält die Flüssigkeit ein schillerndes Ansehen, was von einer Menge kleiner, seidenglänzender Krystalle herrührt, die anfangen, sich auszuscheiden. Von Säuren wird es gelb gefärbt; im verdünntem Zustande lösen sie es beim Kochen auf, scheiden es aber beim Erkalten in orangefarbenen Flocken wieder aus. Von Alkalien wird es mit einer prächtig hochrothen Farbe aufgelöst. Der Krapppurpur hat zum kohlensauren Kalk eine solche Verwandtschaft, dass, wenn er mit einem Gemische von Wasser und Kreide gekocht wird, er sich mit letzterer verbindet, und, wenn ihre Menge hinreichend war, diese allen Krapppurpur aufnimmt. Der Krapppurpur ist ein anwendbarer Farbstoff, der aber nicht in das sogenannte Türkischroth eingeht, wobei man ihn gerade durch Zusatz von Kreide zu entfernen sucht, die sich dann seiner bemächtigt.

2. *Krapproth.* Dieses ist vorzüglich in dem Niederschlage enthalten, der sich aus der siedendheiss filtrirten Alaunauflösung absetzt. Es ist jedoch darin mit Krapppurpur vermischt. Von diesem wird es dadurch geschieden, dass man die Masse zuerst mit Salzsäure haltigem Wasser

auskocht, dann in wenig Alkohol auflöst, diese Lösung mit einer starken Auflösung von Alaun versetzt, und damit bis zum Kochen erhitzt. Hierbei löst sich der Krapppurpur auf, während das Krapproth zurückbleibt, welches derselben Behandlung so oft wiederholt unterworfen werden muss, als sich die Alaunlösung noch färbt. Ist dieses nicht mehr der Fall, so wird es ausgewaschen, in Aether gelöst und diese Lösung verdunstet, wobei es als ein braungelbes, krystallinisches Pulver erhalten wird, von folgenden Eigenschaften: Beim Erhitzen schmilzt es zu einer orangefarbenen Flüssigkeit, die sich mit Hinterlassung von Kohle in gelben Dämpfen verflüchtigt, und diese verdichten sich zu glänzenden orangefarbenen Nadeln, die ohne Absatz von Kohle auf's Neue sublimirt werden können. Von kochendem Wasser wird es mit dunkelgelber Farbe aufgelöst, von kaltem Wasser aber nur wenig aufgenommen. Aus der kochendheissen Lösung fällt es beim Erkalten in orangegelben Flocken nieder. Alkohol und Aether lösen es mit rothgelber Farbe auf, und lassen es nach ihrer Verdunstung als ein braungelbes, krystallinisches Pulver zurück. Wasser bewirkt in seiner Lösung in Alkohol dasselbe Schillern, wie in der des Krapppurpurs. Von Säuren wird es gelb. Ammoniak löst es mit purpurrother, und kaustisches Kali mit veilchenblauer Farbe. Wird es mit Wasser und seinem gleichen Gewicht Kreide gekocht, so erhält man eine dunkelpurpurrothe Lösung. Mit Kalkhydrat bildet es eine veilchenblaue Lösung. Das Krapproth ist es, welches den eigentlichen Farbstoff für das Türkischroth abgibt.

3. *Krapporange.* Dieser Farbstoff ist dem vorhergehenden ähnlich, von dem er sich vorzüglich durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol unterscheidet. Es wird am besten auf folgende Weise bereitet: Man nimmt ganze Wurzeln, wäscht ihre Oberfläche mit kaltem Wasser wohl ab, und weicht sie dann 16 Stunden lang in 8 Theilen Wassers von ohngefähr $+ 15^{0}$ ein. Das Infusum ist braun; man seihet es von den gröberen Theilen durch Mousselin. Dann wird die Wurzel auf gleiche Weise noch einmal eingeweicht, und das Infusum durchgeseihet. In der durchgegangenen Flüssigkeit ist das Krapporange in kleinen, schillernden Krystallblättchen enthalten, welche nach 4—6stündiger Ruhe abgeschieden und auf Filtrir-

Papier gewaschen werden. Der Niederschlag wird getrocknet, in kochendem Alkohol gelöst, und die Lösung siedendheiss filtrirt, worauf es beim Erkalten daraus wieder niederfällt. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, und mit kaltem Spiritus gewaschen, bis eine Probe davon sich in Schwefelsäure mit rein gelber Farbe auflöst, ohne Einmischung von Roth. Nach dem Trocknen besitzt es folgende Eigenschaften: Es ist ein gelbes Pulver, welches zu einem dunkelbraunen Liquidum schmilzt, einen gelben Dampf gibt, welcher sich zu einer gelbbraunen Masse verdichtet, die beim Umsublimiren Kohle absetzt. Von kochendem Wasser wird es wenig und mit gelber Farbe aufgelöst, beim Erkalten scheidet sich ein Theil des Aufgelösten in orangegelben Flocken wieder ab. Kalter Alkohol löst wenig davon auf. Kochender Alkohol bildet damit eine hochgelbe Auflösung, woraus beim Erkalten der grössere Theil des Aufgelösten krystallinisch wieder niederfällt. Wasser bewirkt in der heissen Auflösung dasselbe Schillern, wie bei den Vorhergehenden. Aether löst es leicht auf, und lässt es nach dem Verdunsten als ein hochgelbes, krystallinisches Pulver zurück. Von kaustischem Kali wird es mit dunkler Rosenfarbe aufgelöst, und von Ammoniak mit einer rothbraunen Farbe. Es hat, wie der Krapppurpur, Neigung, sich mit Kreide zu verbinden. Es liefert weniger anwendbare Farben, als die vorhergehenden. Diese drei Farbstoffe sind es, welche der Krappwurzel ihren Werth geben, und deren Anwendung, entweder für sich allein oder mit einander vermischt, das Problem der Kunst ist, mit Krapp zu färben. So lange man nur einen einzigen rothen Farbstoff in dem Krapp annahm, scheinen alle Darstellungen darauf hinausgegangen zu sein, ein Gemenge von allen dreien zu erhalten, und die zwei, welche Persoz und Gaultier de Claubry daraus ausgezogen haben, scheinen Gemenge von allen dreien zu sein, wovon der mit Alkali ausgezogene am reichsten an Krapproth, und der mit Alaunlösung ausgezogene am reichsten an Krapppurpur gewesen ist. Robiquet's Alizarin scheint vorzüglich Krapproth gewesen zu sein; da die beiden andern aber auch flüchtig sind, so möchte es von diesen, obschon sie nicht krystallisiren, schwerlich frei gewesen sein. In Betreff dieser Farbstoffe bleibt es jedoch noch übrig, ihr Verhalten zu an-

dern Körpern bestimmt auszumitteln, um eine möglichst scharfe Trennungsmethode derselben aufzufinden, und dann ihre Zusammensetzung zu untersuchen. Vielleicht haben sie darin grosse Analogie und können sogar in einander übergehen.

Die Farbstoffe im Krapp haben zu mehreren thierischen Stoffen grosse Verwandtschaft. Sie lösen sich in dem, mehr oder weniger mit Wasser verdünnten Eiweiss auf, und lässt man dann das Eiweiss durch Erhitzung gerinnen, so verbinden sich die Farbstoffe damit und die Flüssigkeit behält nur eine gelbe Farbe. Das farbstoffhaltige Eiweiss wird von Chlorcalcium gefällt, was mit einem eben so wässrigen und ungefärbten nicht geschieht. Wird ein gefärbtes Eiweiss zuerst mit phosphorsaurem Ammoniak und hierauf mit Chlorcalcium vermischt, so wird phosphorsaure Kalkerde mit dem ganzen Farbstoff-Gehalt und mit etwas Eiweiss niedergeschlagen. Urin zieht das Krapproth aus der Wurzel, selbst in seinem noch frischen und sauren Zustand, aus. Milch färbt sich dadurch gelb und setzt auf der Wurzel rothen, coagulirten Käse ab. Die Leimauflösung fällt die Krappfarben nicht. Werden Thiere längere Zeit mit einer Nahrung gefüttert, die man mit Krapp vermischt hat, so färben sich ihre Knochen durch ihre ganze Masse dunkelroth, der Urin rothgelb und bei Zusatz von Ammoniak einen rothen Niederschlag von phosphorsaurer Kalkerde bildend, und bei Kühen wird zugleich die Milch roth. Dies beruht auf zwei Umständen, nämlich 1) auf der leichten Auflöslichkeit der Krappfarben in den eiweisshaltigen Flüssigkeiten des Körpers, und 2) auf ihrer noch grösseren Verwandtschaft zur phosphorsauren Kalkerde, die bei der Reproduction der Knochen roth gefärbt abgesetzt wird. Nachdem ein Thier eine Zeit lang Krapp zu fressen aufgehört hat, verschwindet auch die Farbe der Knochen wieder.

Der Krapp gibt eine der beständigsten Farben, und wird in der Färberei zum türkischen Roth und zu mehreren Nüançen von Braun, so wie zur Bereitung des Krapplacks angewendet. Letzterer wird auf folgende Art bereitet: Man bringt 100 Th. Krapp, der zuvor in kaltem Wasser macerirt worden ist, in einen leinenen Sack und knetet ihn darin so lange in warmem Wasser, als dieses noch etwas auflöst.

Dabei bleiben 60 Th. von der Wurzel ungelöst. Die rothe Flüssigkeit wird in einem zinnernen Kessel aufgekocht, dann mit einer Auflösung von 50 Th. eisenfreiem Alaun vermischt und erkalten gelassen, wobei sich ein dunkelrother Krapplack absetzt. Wird dann zu dieser Flüssigkeit eine Auflösung von kohlensaurem Kali gesetzt, so schlägt sich ein hellerer Lack nieder, der bei jeder von Neuem zugesetzten Portion von Alkali immer heller roth wird, so dass man auf diese Art Niederschläge von mehreren Farbentönen bekommt, wenn man in den verschiedenen Perioden des Niederschlagens das Gefällte abfiltrirt. Diese Niederschläge bestehen aus, mit den Krappfarbstoffen verschieden gesättigter Thonerde.

Robiquet und Colin bereiten aus der Krappwurzel eine Art von Lack, welchen sie *Purpurin* nennen. Zu diesem Zweck lassen sie die durch Schwefelsäure verkohlte und hierauf mit Wasser gewaschene Krappwurzel mit 50 Th. Wassers und 6 Th. Alauns kochen, und wiederholen diese Behandlung mehrere Male. Beim Erkalten der siedend filtrirten Lösung fällt der Lack nieder.

Kuhlmann hat dem in der Krappwurzel enthaltenen gelben Farbstoff den Namen *Xanthin* gegeben. Man erhält davon eine gewisse Portion, wenn man die Wurzel mit Alkohol erschöpft, die Lösungen destillirt und den Rückstand mit Wasser behandelt, worin sich das Xanthin zugleich mit verschiedenen anderen Substanzen auflöst. Aus der Lösung fällt man die letzteren durch essigsaures Bleioxyd, fügt zu der filtrirten Flüssigkeit Barytwasser; hierdurch bildet sich ein rother Niederschlag, der mit Barytwasser gewaschen wird, und der eine Verbindung des Xanthins mit Baryt und Bleioxyd ist. Man zersetzt ihn mit Schwefelsäure, sättigt den Ueberschuss von Säure mit kohlensaurem Baryt, filtrirt und verdunstet; dann hinterbleibt das Xanthin als eine extractförmige Masse, die Spuren von Krystallisation bemerken lässt. Es besitzt einen schwach süssen, bitteren Geschmack, und den Geruch der Krappwurzel. In Wasser und Alkohol ist es sehr auflöslich, aber weniger löslich in Aether. Mit den Basen bildet es rothe Verbindungen. Das gelöste Xanthin wird durch concentrirte Schwefelsäure grün gefärbt, und aus der Lösung setzt sich ein grünes, in reinem Wasser lösliches Pulver ab. Ich habe gefunden, dass er noch sicherer

rein erhalten wird, wenn er, nach Ausfällung mit neutralem essigsauren Bleioxyd, mit Bleiessig, anstatt mit Barytwasser, ausgefällt wird. Der rosenrothe Niederschlag wird gewaschen und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Dann erhält man durch Verdunstung ein gelbes Extract, welches mit wasserfreiem Alkohol, oder besser mit Aether behandelt wird. Das, was diese auflösen, hat eine citronengelbe Farbe, und bleibt beim Verdunsten als eine schön gelbe durchscheinende Masse, ohne die geringsten Zeichen von Krystallisation, zurück. Diese Masse ist in Wasser sehr leicht löslich, und bildet mit Alkalien und alkalischen Erden schön dunkelrothe Verbindungen. Das, was Alkohol und Aether nicht auflösen, ist gleichfalls gelb, extractähnlich, und liefert mit Alkalien und Erden rothe Verbindungen, und ist entweder Xanthin mit einem andern Bestandtheil der Wurzel verbunden, wovon es durch Alkohol und Aether nicht befreiet werden kann, oder es sind darin gelbe Farbstoffe von verschiedener Modification, gleichwie die rothen, enthalten.

Wenn man nach Kuhlmann's Methode das Alizarin bereitet, so bleibt das Xanthin in der sauren Flüssigkeit zurück, und man kann daraus durch essigsaures Bleioxyd die Schwefelsäure und andere dadurch fällbare Substanzen ausfällen, darauf die freie Essigsäure in der Flüssigkeit sättigen oder wegdunsten, und nun das Xanthin durch Barytwasser fällen.

Runge scheidet das Xanthin (welches er ganz angemessen *Krappgelb* nennt), aus einer kalten Infusion des Krapps, indem er sie mit einem gleichen Volumen Kalkwassers vermischt. Dabei fällt eine dunkelrothe Kalkverbindung nieder, welche neben den übrigen Farbstoffen das Krappgelb enthält. Sie wird mit Essigsäure zersetzt, wobei sich essigsaure Kalkerde und Krappgelb auflösen, die übrigen Farbstoffe aber zurückbleiben. Etwas wird davon jedoch aufgelöst, kann aber durch mit Alaun gebeitztes Wollenzeug ausgefällt werden. Wenn dieses sich nicht mehr färbt, wird die Lösung verdunstet, der Rückstand in Alkohol aufgelöst, und mit einer Lösung von Bleizucker in Spiritus vermischt, wobei ein scharlachrother Niederschlag entsteht, der durch Schwefelwasserstoff zersetzt eine Lösung von Krappgelb gibt, die

verdunstet wird. Es kann nicht mit Vortheil zum Färben angewandt werden.

Runge hat ferner einer braunen Substanz erwähnt, die in Wasser und Alkohol unlöslich ist, sich aber auflöst in Alkali, und daraus durch Säuren gefällt wird, und welche er *Krappbraun* nennt; aber diese kann zum Färben nicht angewandt werden. Auf diesen und mehrere andere Bestandtheile der Krappwurzel komme ich bei der allgemeinen Beschreibung der Bestandtheile von *Radix rubiae tinctorum* wieder zurück.

*Safflor.* Der Safflor besteht aus den Blumenblättern von *Carthamus tinctorius* und enthält eine der schönsten rothen Farben. Der Safflor wird im südlichen Europa und im nördlichen Afrika cultivirt und meist aus Aegypten zu uns gebracht. Man gibt an, dass die Blumen zuerst zerstossen und ausgepresst, darauf mit Salzwasser übergossen, und nachher im Schatten getrocknet werden. — Der Safflor enthält ein gelbes Extract, das, in Vermischung mit der Farbe, ihren Glanz verdirbt, das aber in Wasser auflöslich ist, und daher zuerst durch Auslaugen mit kaltem Wasser weggenommen werden muss. Ich werde bei den gelben Farben darauf zurückkommen. Nach Döbereiner kann man durch einen geringen Zusatz von Essig zu diesem Wasser das Ausziehen der rothen Farbe verhindern, und derselbe ist durchaus nothwendig, wenn man zum Auslaugen Brunnenwasser nimmt, welches kohlensaure Kalkerde aufgelöst enthält, wodurch der rothe Farbstoff in bemerklicher Menge aufgelöst wird. Nachdem man auf diese Weise das gelbe Extract entfernt hat, zieht man den Rückstand mit Wasser aus, worin man etwas reines kohlensaures Natron aufgelöst hat. Der Farbstoff wird davon zu einer gelben Flüssigkeit aufgelöst, die von Säuren mit rother Farbe gefällt wird. Dieser Niederschlag ist besonders schön, wenn man dazu Weinsäure, Citronensäure oder Essigsäure anwendet; mit farbloser, krystallisirter Citronensäure fällt er am schönsten aus. Dufour, welcher zuerst diese Verhältnisse ausmittelte, gab die Vorschrift, man solle, bei Niederschlagung der Farbe aus der alkalischen Auflösung durch Citronensaft, reine und gut ausgewaschene Baumwolle in die Flüssigkeit legen, wobei sich die Farbe auf die Baumwolle niederschlägt, die sich nachher sehr leicht

auswaschen lässt; denn mit alkalischem Wasser behandelt, lässt sie den Farbstoff wieder leicht fahren. Aber die bezweckte Trennung von fremden Stoffen, die durch die Säure gefällt werden, wird auf diese Weise nicht erreicht, denn es befestigt sich der ganze Niederschlag auf die Baumwolle, und man hat also hierdurch nur einen unnöthigen Umweg gemacht.

Der durch Citronensäure ausgefällte, reine Farbstoff ist nach dem Trocknen dunkelroth und pulverförmig. Der Safflor gibt 5 Proc. davon. Bei der Destillation gibt er ⅓ Kohle, fast kein Gas, und das Uebrige besteht aus saurem Wasser und brenzlichem Oel. Ob er von der zum Niederschlagen angewandten Säure chemisch verbunden enthalte, ist nicht bestimmt untersucht. Er röthet feuchtes Lackmuspapier, was Döbereiner den dem Farbstoff eigenthümlichen sauren Characteren zuschreibt, weshalb er ihn auch Carthaminsäure nennt. Er ist in Wasser und in, mit Wasser vermischten, Säuren unauflöslich. In Alkohol löst er sich mit schwach rosenrother Farbe und nur in geringer Menge auf; beim Erhitzen wird diese Auflösung pomeranzengelb; Aether löst ihn noch weniger auf und nimmt davon eine nicht so schön rothe Farbe an; in fetten und flüchtigen Oelen ist er unauflöslich. Von den Alkalien, auch von den kohlensauren, wird er mit gelblicher Farbe aufgelöst, und Natron, welches damit genau gesättigt ist, soll, nach Döbereiner, in feinen, farblosen, seidenglänzenden Nadeln anschiessen, die durch Säuren augenblicklich roth werden. Ein Ueberschuss von kaustischem Alkali zerstört die Farbe allmälig. Die Farbe des Safflors wird auch vom Sonnenlicht zerstört und äusserst leicht gebleicht. Auf Papier oder Porzellan gestrichen und getrocknet, nimmt sie allmälig einen gelben Metallglanz an und wird zuletzt auf der Oberfläche grünlich. Mit geschlämmtem Talkpulver und Wasser zu einem rosenrothen Gemische gerieben und auf Porzellannäpfchen gebracht und eingetrocknet, bildet er die gewöhnliche Schminke oder das Schminkroth.

*Alkanna* ist die Wurzel von *Anchusa tinctoria.* Besonders in der Rinde der Wurzel ist ein, in Wasser unauflöslicher rother Farbstoff enthalten, der, nach John, am besten rein erhalten werden soll, wenn man jene Rinde fein

pulvert und den Farbstoff mit Aether auszieht, der nach dem Abdestilliren den reinen Farbstoff als eine dunkelrothe Masse von harzartigem Bruch zurücklässt, und ungefähr eben so schwer oder wenig schwerer als Wasser ist. Er lässt sich auch, und vielleicht auf eine wohlfeilere Art, erhalten, wenn man die Wurzel zuerst mit reinem Wasser, und hierauf mit Wasser, worin man etwas kohlensaures Kali oder Natron aufgelöst hat, auszieht, wodurch eine dunkle, in's Rothblaue ziehende Auflösung erhalten wird, aus der sich der Farbstoff durch eine Säure niederschlagen lässt. In der Luft verändert er sich nicht. Bei der Destillation gibt er kein Ammoniak. Dabei wird, nach Pelletier, ein Theil in Gestalt eines violettrothen Rauchs verflüchtigt, der sich zu Flocken verdichtet; aber die Temperatur seiner Verflüchtigung und die seiner Zersetzung fallen so nahe zusammen, dass auf diese Weise nur eine geringe Portion sublimirt erhalten werden kann, und das Meiste davon zerstört wird. In chemischer Beziehung gehört er zur Klasse der Harze, und unter diesen zu den elektronegativeren. Pelletier hat dafür den Namen *Acide anchusique* vorgeschlagen, einen Namen, den wir jedoch nicht annehmen. In Wasser löst er sich nicht auf, aber leicht in Alkohol und Aether, so wie in fetten und flüchtigen Oelen. Diese Auflösungen haben eine schöne rothe Farbe. Die in Alkohol wird, wenn sie nicht völlig gesättigt ist, von Wasser nicht gefällt. Das Alkannaroth löst sich in Schwefelsäure mit amethystrother Farbe auf und wird daraus durch Wasser gefällt. Salpetersäure wirkt wenig darauf, wenn sie nicht concentrirt und warm ist, wo es sich zersetzt und Oxalsäure, nebst einer geringen Menge bitteren Stoffes, bildet. Chlorwasserstoffsäure greift dasselbe nicht an. Die Alkalien, im Ueberschuss angewendet, lösen es mit blauer Farbe auf. Genau mit dem Farbstoff neutralisirt, bilden sie damit schwerlösliche Verbindungen. Die alkalischen Erden geben damit blaue Verbindungen, die in Wasser und in Alkohol weniger leicht auflöslich sind, als die Verbindungen mit Alkali. Diese Resinate, sowohl die mit Alkalien als mit alkalischen Erden, sind löslich in Aether, welcher daher ein Mittel ist, das rothe Harz im höchsten Grade von Reinheit zu erhalten, indem man z. B. das Kalisalz in Aether löst, die Lösung verdunstet, den Rückstand im Wasser auflöst,

und das Harz mit Säuren ausfällt. Im Uebrigen ist die Sättigungscapacität des Harzes als Säure noch nicht untersucht. Säuren stellen die rothe Farbe wieder her, indem sie die Base sättigen. In Wasser aufgelöstes Zinnchlorür, mit einer Auflösung von Alkannaroth in Alkohol vermischt, gibt einen carmoisinrothen, basisch essigsaures Bleioxyd einen schön blauen, Eisensalze einen dunkelvioletten, und Quecksilberchlorid einen fleischfarbenen Niederschlag. Die Niederschläge, die entstehen, wenn eine mit Farbstoff gesättigte alkalische Auflösung mit Erd- oder Metallsalzen vermischt wird, sind nicht untersucht. Alaun wird nicht von der Tinctur zersetzt, und im Allgemeinen keine andern, als die erwähnten Metallsalze.

Pelletier hat dieses rothe Harz analysirt und es zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 71,178 | — | 17 | — | 71,23 |
| Wasserstoff | 6,826 | — | 20 | — | 6,84 |
| Sauerstoff | 21,996 | — | 4 | — | 21,93 |

Ohne Controle durch ein aus der Sättigungscapacität gefundenes Atomgewicht hat diese Analyse keinen eigentlichen Werth.

Das Anchusaharz besitzt die Eigenschaft, bei anhaltendem Kochen seiner Lösung in eine braune Substanz überzugehen und niederzufallen, ähnlich einem Wasserextracte und dessen Absatz. Wird die Tinctur mit Wasser vermischt und gekocht, so geht ihre rothe Farbe in Blaugrün über; und nach dem Abdampfen hinterlässt sie eine schwarze Masse, die in Wasser und auch etwas in Spiritus auflöslich ist. Letztere Auflösung ist lillafarben, wird von Chlor roth, von Säuren grün, von Alkali blau und von Wasser blaugrün. Von Terpenthinöl wird sie mit blauer Farbe, von Alkali nur schwer und mit schmutziger Farbe aufgelöst. Auch die Auflösung des Alkannaroths in Aether erleidet beim Kochen mit Wasser eine ähnliche Veränderung, aber der feste Farbstoff selbst erfordert, um auf diese Art verändert zu werden, stundenlanges Kochen. Die Alkanna wird in der Pharmacie zur Färbung der sogenannten Mundpomade, und im Allgemeinen zum Rothfärben von Fett und Oelen gebraucht.

*Sandelholz*, von *Pterocarpus santalinus*, enthält einen in Wasser unauflöslichen, rothen Farbstoff, der sich mit Alkohol ausziehen lässt, nach dessen Abdampfung er in Gestalt eines rothen, bei +100° schmelzenden Harzes zurückbleibt. Man kann ihn auch durch Behandlung des Sandelholzes mit verdünntem kaustischen Ammoniak erhalten, welches den Farbstoff auszieht, den man alsdann durch Chlorwasserstoffsäure ausfällt. Die dabei übrigbleibende Flüssigkeit behält eine gelbe Farbe und sieht bei auffallendem Lichte blau aus. Dieser Farbstoff wird sowohl durch concentrirte Schwefelsäure als Salpetersäure leicht zerstört. Von Essigsäure wird er leicht aufgelöst und daraus durch Wasser nur dann niedergeschlagen, wenn die Säure damit völlig gesättigt war. Seine Auflösung in Alkohol fällt das Zinnchlorür schön purpurfarben, und Bleisalze schön violett. Diese Niederschläge sind in kochendem Alhohol etwas auflöslich. Schwefelsaures Eisen wird davon dunkelviolett, Quecksilberchlorid scharlachroth und salpetersaures Silberoxyd rothbraun gefällt. Aus allen diesen zieht kochender Alkohol einen Theil des Farbstoffs aus. Die Auflösung von Sandelroth in Alkohol ist in gesättigtem Zustand dunkelroth oder braun, und wird durch starke Verdünnung gelb. Aether löst den Farbstoff leichter auf, als Alkohol, und färbt sich damit zuerst gelb, dann roth und zuletzt braun. Wird die gelbe Lösung im luftleeren Raume verdunstet, so hinterlässt sie, nach Pelletier, das Santalin mit gelber Farbe; wird die Lösung dagegen in Berührung mit Luft verdunstet, so hinterlässt sie einen rothen Rückstand. Pelletier leitet dieses von einer Reduction ab, die von dem Aether bewirkt werde, und führt an, dass das gelb gewordene Santalin in der Luft seinen Sauerstoff wieder aufnehme und roth werde. Wasser schlägt den Farbstoff aus der Auflösung in Alkohol fast gänzlich nieder, verändert aber nicht die Auflösung in Aether. Lavendelöl nimmt 0,04, Rosmarinöl etwas weniger Sandelroth auf, und Terpenthinöl löst in der Kälte nichts, aber in der Wärme 0,013 auf. Fette Oele färben sich nur schwach dadurch. Es ist eine unrichtige Angabe, dass eine Auflösung von Gerbsäure das Sandelroth in Wasser auflöslich mache. Die Auflösung des Sandelroths in Essig schlägt die Leimauflösung mit rothgelber Farbe nieder, und Alkohol entzieht dem Niederschlag die

Farbe nicht; auf der Haut macht sie rothe Flecken, die weder Alkohol noch Aether wegzunehmen vermögen.

Pelletier hat dieses Harz analysirt, nach ihm besteht es aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 75,03 | — | 16 | — | 75,36 |
| Wasserstoff | 6,37 | — | 16 | — | 6,15 |
| Sauerstoff | 18,60 | — | 3 | — | 18,48 |

Welchen Werth aber diese Analyse habe, kann nicht bestimmt werden, weil kein Versuch über die Sättigungscapacität des Harzes angestellt worden ist. — Das Sandelholz wird in der Pharmacie angewendet, um spirituösen Auflösungen eine rothe Farbe zu ertheilen.

*Fernambuk* und *Brasilienholz*. Ersteres kommt von *Caesalpinia echinata*, und letzteres von *Caesalpina Sapan* (auch von *C. crista* und *vesicaria*). Es ist das Holz von grossen Bäumen, das besonders zunächst dem Marke reich an Farbstoff ist. Sie enthalten einen sehr empfindlichen und leicht veränderlichen rothen Farbstoff, der von Säuren gelb, von Alkali violett und durch das Sonnenlicht sehr leicht gebleicht wird. Nach Chevreul erhält man daraus den Farbstoff durch folgende Operationen rein: Das geraspelte Holz wird mit Wasser ausgezogen; die Auflösung, welche freie Essigsäure enthält, wird, zur Verjagung dieser Säure, zur Trockne abgedampft. Hierauf löst man die Masse in Wasser auf, schüttelt sie mit Bleioxyd, um eine Portion freier, nicht flüchtiger Säure wegzunehmen, trocknet wieder ein, löst in Alkohol auf, filtrirt und dampft ab, vermischt sie mit Wasser und setzt dann Leimauflösung zu, so lange, als noch Gerbsäure niedergeschlagen wird, filtrirt, trocknet ein, löst die Masse in Alkohol, um den überschüssig zugesetzten Leim wegzuschaffen, filtrirt und trocknet wiederum ein. Chevreul hat das Brasilin beim freiwilligen Verdunsten in rothgelben Nadeln krystallisirt erhalten. — Dieser Farbstoff ist in Wasser und in Alkohol auflöslich, und bekommt seine schöne rothe Farbe nicht eher, als bis alle damit verbundene freie Säure gesättigt ist. Von Säuren wird er wieder gelb. Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure geben ein schmutziges Gelb. Fluorwasserstoffsäure färbt ihn zuerst gelb und dann grüngrau, aber Phosphorsäure und Citronen-

säure geben ein sehr schönes Gelb, das sich gut erhält, und das, nach v. Bonsdorff, der dieses Verhalten zuerst näher beobachtete, sich zum Färben auf Wolle und Seide gut eignet. Schweflige Säure, unterschweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Borsäure bleichen und zerstören die Farbe. Auch wird er durch Zink reducirt; nach Kuhlmann kommt aber die Farbe durch Oxydation in der Luft wieder zum Vorschein. Alkalien, in geringem Ueberschuss zugesetzt, ändern sie in Violett oder Blau um, und hierdurch ist die Fernambuk-Infusion ein sehr empfindliches Reagens auf Alkali.

Eine kalt gemachte Infusion von Fernambuk enthält, ausser dem Farbstoff, Essigsäure, Gerbsäure, etwas flüchtiges Oel, essigsaures Kali und essigsaure Kalkerde. Die Auflösung hat eine gelbe Farbe und hinterlässt nach dem Abdampfen ein rothes Extract, das bei der Destillation unter den Producten Ammoniak gibt. Wird zu der Infusion Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure gesetzt, so wird ihre Farbe blässer, indem sich braune Flocken niederschlagen. Von noch mehr Säure wird sie roth und gibt einen rothen Niederschlag. Von Alkali wird sie violett; kohlensaure Kalkerde wird davon violett gefärbt und ertheilt der Infusion eine röthlich violette Farbe. Werden in der Infusion neutrale Salze von Alkali oder einer alkalischen Erde aufgelöst, so wird sie rosenroth, und dies ist besonders ausgezeichnet mit essigsauren Salzen der Fall; das Hydrat von Thonerde färbt sich darin carmoisinroth, das von Zinnoxydul violett, von Zinnoxyd rosenroth, und von Eisenoxyd purpurfarben. Bleiessig gibt damit einen dunkelrothen Niederschlag.

Wird Brasilienholz mit Wasser gekocht, so entsteht eine rothe Auflösung, und das Unaufgelöste wird schwarz. Ob diese dunklere Farbe die Folge einer Veränderung ist, ähnlich der, wobei die Extracte dunkler werden und ihren Absatz bilden, weiss man nicht, aber Alkohol und Alkalien ziehen nun aus dem unaufgelösten Holze einen dunkelrothen Farbstoff aus. Das Decoct ist roth. Beim Zumischen einer Säure entsteht ein rother Niederschlag, und die filtrirte Flüssigkeit ist nur gelb. Kaustisches Ammoniak ertheilt ihr eine Purpurfarbe und bewirkt einen purpurfarbenen Niederschlag. Von kohlensaurem Kali oder Natron wird die Flüssigkeit carmoisinroth und setzt auch einen so gefärbten Niederschlag ab.

ab. Alaun bewirkt darin einen starken carmoisinrothen, Zinnchlorür einen rosenrothen Niederschlag, und dabei wird die Flüssigkeit farblos. Bleizucker gibt einen dunkelrothen, und Eisenvitriol einen violetten Niederschlag. Schwefelsaures Zinkoxyd und Quecksilberchlorid geben einen geringen, braunen Niederschlag, wobei die Flüssigkeit schön gelb wird. Uebrigens hat das Decoct, nach Kuhlmann, dieselbe Eigenschaft, durch Zink oder Schwefelwasserstoff gebleicht zu werden, und in der Luft seine Farbe wieder anzunehmen, wie der gereinigte Farbstoff. — Fernambuk- und Brasilienholz werden sehr viel in der Färberei auf Baumwolle und Leinen, so wie auch zur Bereitung von rother Dinte angewendet.

*Campechenholz* (*Blauholz*) kommt von *Haematoxylon campechianum*, einem in Amerika einheimischen Baume. Es hat mit den beiden vorhergehenden grosse Analogie, ist aber hinsichtlich seiner chemischen Mischung weit besser bekannt, und zwar durch eine ausführliche Untersuchung von Chevreul. Das Campechenholz enthält, ausser dem Farbstoff, eine harz- oder ölartige, in Alkohol auflösliche Substanz, Essigsäure, auflösliche pflanzensaure Salze mit Kali und Kalkerde zur Basis, Chlorkalium, schwefelsaure und oxalsaure Kalkerde, etwas Thonerde, nebst Eisen- und Manganoxyd. Die Hauptmasse macht das Holz aus. Um den reinen Farbstoff zu erhalten, verfährt man, nach Chevreul's Vorschrift, auf folgende Art: Man zieht das geraspelte Holz mit Wasser von $+50$ bis $55^0$ aus, dampft die Auflösung ab und behandelt den bei gelinder Wärme eingetrockneten Rückstand mit Alkohol von 0,843. Dieser nimmt den Farbstoff, mit Hinterlassung von braunem Absatz, auf, der jedoch Farbstoff in chemischer Verbindung enthält. Die Auflösung wird filtrirt, zur dünnen Syrupsconsistenz abdestillirt und dann mit einer kleinen Menge Wassers vermischt, wobei sich schon kleine Krystalle zu bilden anfangen. Man lässt sie dann 24 Stunden lang zum freiwilligen Verdampfen stehen. Die Mutterlauge wird von den gebildeten Krystallen abgegossen, und diese mit etwas Alkohol abgewaschen. Aus der Mutterlauge erhält man durch freiwilliges Abdampfen noch mehr Krystalle; zuletzt bleibt eine dicke, nicht mehr krystallisirende Flüssigkeit übrig. Wird diese eingetrocknet, mit kaltem Wasser macerirt, und dieses wieder verdampft, so

bekommt man noch Krystalle daraus, die mit etwas Alkohol gewaschen werden. Diese Krystalle haben viel Glanz und eine zwischen Rosenroth und Gelb stehende Farbe. Unter dem Microscop zeigen sie sich als Schuppen und kleine Kügelchen. Sie machen den eigentlichen Farbstoff aus, den Chevreul *Haematin* nennt. Auf ein Glas gerieben, ist es bei durchfallendem Licht rothgelb, und bei auffallendem weiss. Ein Tropfen Alkohol auf dieses Pulver fallen gelassen, färbt es im zurückgeworfenen Licht gelb, und beim durchfallenden carminroth. Zuerst zeigt es keinen Geschmack, nach einer Weile aber schmeckt es gelinde zusammenziehend, scharf und bitter. Das Haematin gibt unter den Destillationsproducten Ammoniak, und enthält also Stickstoff. Es hinterlässt 54 Proc. halbgeschmolzener Kohle, die nach dem Einäschern kein ganzes Procent vom Gewicht des Farbstoffs Rückstand gibt, der aus Kalkerde und Eisenoxyd besteht.

Nach Kuhlmann kann dieser Farbstoff desoxydirt werden, wenn man zu einem Decoct von Campechenholz ein wenig Salzsäure setzt, und dann ein Stück Zink hineinlegt. Die Farbe fängt dann bald an sich zu ändern, wird erst braun, dann gelb, während eine Menge kleiner, weissgrauer Krystalle niederfallen, die an die Luft gebracht rothbraun werden. Diese Krystalle scheinen entweder der reducirte Farbstoff für sich, oder vielleicht die Verbindung desselben mit Zinkoxyd zu sein. Die gelbe Flüssigkeit nimmt aus der Luft wieder Sauerstoff auf, wird roth, und setzt allmälig kleine carmoisinrothe Krystalle ab. Versucht man dann wieder die Reduction durch schwefelsaures Eisenoxydul und kaustisches Kali, so wird das Decoct zwar entfärbt, aber der Farbstoff fällt mit dem Eisenoxyd nieder, und die Flüssigkeit erhält ihre Farbe an der Luft nicht wieder. Kuhlmann glaubt, dass das Holz selbst das reducirte Haematin in chemischer Verbindung enthalte, weil es an der Luft allmälig eine höhere Farbe annimmt.

Zur Auflösung bedarf das Haematin 1000 Th. Wassers; in Masse ist die Auflösung rothgelb, in dünnen Schichten gelb; sie schiesst beim Abdampfen nicht an, wird sie aber stark concentrirt, so gesteht sie beim Erkalten zu einer verworren krystallinischen Masse. Das Haematin löst sich in Alkohol und in Aether mit röthlichgelber Farbe auf. Es ver-

bindet sich mit den Säuren, die es in einer gewissen Proportion gelb, und in noch grösserer roth färben. Schweflige Säure und Kohlensäure färben die Auflösung des Haematins blassgelb. Borsäure färbt es blassroth, und Phosphorsäure, so wie phosphorige Säure, blass rothgelb. Arsenige Säure wirkt nicht darauf. Schwefelwasserstoff färbt es gelb, und damit in einer verkorkten Flasche einige Tage lang zusammen gelassen, verschwindet die Farbe gänzlich; sie kommt aber wieder zum Vorschein, wenn der Schwefelwasserstoff durch etwas Bleioxyd weggenommen wird. Die Salzbasen färben das Haematin violett, purpurfarben und blau. Die Alkalien bilden, mit Haematin völlig gesättigt, auflösliche Verbindungen damit. Die alkalischen Erden schlagen sich damit nieder und nehmen, wenn das Salz mit Haematin gesättigt ist, eine Purpurfarbe, und wenn es basisch ist, eine blaue Farbe an. Diese Niederschläge sind beständig, aber ein Ueberschuss von Alkali oder vom Hydrat der Erde zerstört sie, wie weiter unten gezeigt wird. Die Hydrate der eigentlichen Erden schlagen das Haematin aus seiner Auflösung nieder und werden blau. Mit den Hydraten von Antimonoxyd, Zinkoxyd, Wismuthoxyd, Nickeloxyd, Eisenoxyd und Kupferoxyd bildet das Haematin purpurfarbene und blaue Verbindungen. Die mit Kupferoxyd und Thonerde bilden zusammen Blau, das sich auf wollene Zeuge befestigen lässt und eine Farbe gibt, die nur dadurch von Indigo auf Wolle zu unterscheiden ist, dass sie durch concentrirte Mineralsäuren gelb wird, was mit Indigo nicht der Fall ist; im Uebrigen aber erhält sie sich vortrefflich. Die Verbindung des Zinnoxyduls mit Haematin ist blau, die mit Zinnoxyd roth, wodurch sich die mehr basische Natur des ersteren, und die mehr mit Säuren analoge Natur des letzteren ausweist. Das Haematin schlägt aus Zinnchlorür und aus essigsaurem Bleioxyd Verbindungen nieder, die eine gewisse Menge unzersetztes Salz enthalten, das sich durch mehrmal wiederholtes Kochen mit Wasser ausziehen lässt, wobei auch etwas Haematin mitfolgt. Im Uebrigen wird das Haematin von neutralen Salzen, von Alkalien oder alkalischen Erden nicht verändert, ausgenommen die essigsauren, welche dasselbe röthen, und Gyps, welcher sich dadurch violett färbt. Alaun wird davon roth und setzt eine purpurfarbene Verbindung mit der Erde ab. Eine con-

centrirte Auflösung von Haematin fällt die Leimauflösung mit rother Farbe.

Die Zusammensetzung des Haematins ist von geringem Bestand. Salpetersäure ändert dasselbe schnell in eine gelbe, bittere Masse um, und kaustisches Alkali, womit man es im Ueberschuss vermischt, zerstört dasselbe sehr schnell. Im luftleeren Raum oder in angefüllten Gefässen wirken sie nicht auf einander, aber beim Zutritt der Luft tritt eine Sauerstoff-Absorption ein, und hat die Flüssigkeit nur eine etwas grosse Oberfläche, so ist das Haematin innerhalb weniger Stunden gänzlich zerstört, wobei die blaue Flüssigkeit zuerst blauroth und zuletzt braun wird. Das Alkali findet man nachher mit Kohlensäure verbunden, die jedoch, nach Chevreul's Versuchen, nicht mehr als ¼ von dem aufgesogenen Sauerstoff enthält; das Uebrige ist ein aus den Bestandtheilen des Haematins gebildeter Stoff.

Chevreul fand, dass das Campechenholz eine in Wasser schwer lösliche, kastanienbraune Substanz enthält, die sich mit dem Haematin verbindet und seine Krystallisation verhindert, die aber bei Behandlung des Extracts mit Alkohol einem grossen Theile nach ungelöst bleibt. Diese braune Substanz hat alle Charaktere vom Gerbsäure-Absatz, und ihre Auflösung in Wasser fällt stark die Leimauflösung. Chevreul's Versuche entscheiden nicht, ob diese Substanz durch Einfluss der Luft auf die Haematinauflösung gebildet werde, oder ob sie ein besonderer, zuvor schon gänzlich im Holze gebildeter Stoff sei. Es wäre jedoch möglich, dass sie nichts Anderes, als der Absatz des Farbstoffs wäre, der sich zum Theil beim Abdampfen der Campechen-Infusion in der Luft gebildet hätte, zumal da die Erfahrung der Färber zeigt, dass, wenn das Extract zum Färben angewendet wird, dieses weit weniger Farbe gibt, als die Quantität Infusion, woraus es bereitet wurde. Dieser Absatz enthält wirklich, so wie es bei allen Absatzmaterien der Fall ist, eine Portion Haematin, die sich nicht davon trennen lässt. Chevreul glaubt ferner einen Theil Haematin mit der Holzfaser verbunden und darin auf gleiche Art befestigt, wie man die Farbe in der Färbekunst auf das Zeug befestigt, wodurch das Holz seine Farbe habe.

Das Campecheuholz wird meist nur von den Färbern angewendet; nur selten wird es in der Heilkunde als ein zusammenziehendes und stärkendes Mittel gebraucht; auch benutzt man es zur Dinte.

*Orseille* wird eine aus mehreren Flechtenarten, vorzüglich aus *Lichen Roccella*, *Parellus*, *tartareus*, *deustus*, *dealbatus* u. a., präparirte Farbe genannt. Diese verschiedenen Flechten enthalten keinen Farbstoff; derselbe wird erst bei der Behandlung, die man mit ihnen vornimmt, gebildet, und erzeugt sich aus gewissen Substanzen unter dem gleichzeitigen und anhaltenden Einfluss von Luft und Ammoniak. Diese merkwürdige Reaction der Farbstoff gebenden Flechten ist erst neuerlich erkannt worden. Nees von Esenbeck glaubte in den Flechten eine harzartige, farblose Substanz gefunden zu haben, die fähig sei, unter dem Einflusse der Luft in Flechtenroth überzugehen. Robiquet erhielt aus *Lichen (Variolaria Dec.) dealbatus* eine dem Zucker ähnliche Substanz, die, wie wir weiter unten sehen werden, in Flechtenroth umgeändert werden kann; und Heeren gelang es, aus *Lichen roccella* und *Lichen tartareus* eine in Wasser unauflösliche Substanz auszuziehen, die ebenfalls die Eigenschaft besitzt, in Flechtenroth überzugehen. Die von Robiquet über die färbende Materie des *Lichen dealbatus* angestellten Untersuchungen haben zu folgenden Resultaten geführt. Man erschöpft die getrocknete und pulverisirte Flechte mit kochendem Alkohol. Die noch heiss filtrirten Lösungen setzen beim Erkalten krystallinische Flocken ab, die der färbenden Substanz nicht angehören. Dann wird der Alkohol abdestillirt, der Rückstand zum Extract eingedampft, und dieses Extract in einem Mörser mit Wasser angerieben, bis dieses nichts mehr auflöst. Die bis zur Syrupsconsistenz eingedampfte und an einem kalten Ort verwahrte Lösung scheidet nach Verlauf von einigen Tagen lange, braune, brüchige Nadeln aus, die man dadurch von der Mutterlauge befreit, dass man sie presst, in Wasser wieder auflöst, die Lösung mit Thierkohle behandelt, filtrirt und krystallisirt.

Die Krystalle sind jetzt gelblich, und können noch weiter gereinigt werden, indem man sie in Wasser löst, die Lösung mit basischem essigsaurem Bleioxyd fällt, den abgeschiedenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und

die Flüssigkeit krystallisiren lässt. Man erhält dann ungefärbte, vierseitige, platte, an den Enden zweiflächig zugeschärfte Prismen, welche die Substanz sind, aus welcher das Flechtenroth von *Lichen dealbatus* entsteht. Diese Substanz, welche den Namen *Orcin* erhalten hat, besitzt folgende Eigenschaften: Sie schmeckt süss und eckelhaft, schmilzt leicht zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die ohne bemerkbare Veränderung überdestillirt. Von Wasser und Alkohol wird sie aufgelöst. Salpetersäure ändert ihre Farbe anfangs in Blutroth, dann verschwindet diese Farbe, während sich Stickstoffoxydgas entwickelt, aber keine Oxalsäure bildet. Durch basisches essigsaures Bleioxyd wird sie vollständig gefällt. Ob sie der Weingährung fähig, ist unbekannt. Nach einer Analyse von **Robiquet** besteht der sublimirte Orcinzucker aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 68,574 | — | 18 | — | 68,345 |
| Wasserstoff | 6,826 | — | 22 | — | 6,817 |
| Sauerstoff | 24,598 | — | 5 | — | 24,838 |

Diese Analyse ist nicht durch Bestimmung der Sättigungscapacität geprüft worden, was doch sehr leicht gewesen wäre, da der Orcinzucker die Eigenschaft hat, sich mit Bleioxyd zu einer unlöslichen Verbindung zu vereinigen.

Unter Mitwirkung von Alkalien nimmt das Orcin aus der Luft Sauerstoff auf, und verändert sich in seiner Zusammensetzung. In trockner Gestalt saugt es Ammoniakgas ein, und lässt es, gleichwie der Rohrzucker, an der Luft wieder fahren. Ist aber Wasser mit im Spiel, so wird das Verhalten ganz anders, es wird Sauerstoff aus der Luft aufgenommen, und es entsteht ein gefärbter Körper, der Stickstoff in seiner Zusammensetzung enthält. Mit fixen Alkalien wird es in einen nicht stickstoffhaltigen, braunen, in Wasser löslichen Körper verwandelt. Das in Ammoniak gelöste Orcin erhält an der Luft eine weniger dunkele, aber nicht schöne Farbe. Setzt man es aber dem Einfluss einer mit Ammoniakgas gemischten Luft aus, so erhält es allmälig eine violette Farbe. Zu diesem Zweck bringt man das fein zerriebene Orcin in einem Gefäss neben ein anderes, welches Ammoniak enthält, und bedeckt beide mit einer grossen Glasglocke. Sobald das Orcin dunkelbraun geworden ist, nimmt man es unter der Glocke weg

und lässt davon das überschüssig absorbirte Ammoniakgas verdunsten. Löst man es, wenn alles Ammoniak verdunstet ist, in Wasser auf, und fügt der dunkelrothen Auflösung einige Tropfen Ammoniak zu, so wird die Flüssigkeit prächtig röthlich violett. Essigsäure fällt daraus das Flechtenroth. Schwefelwasserstoff entfärbt die Lösung; aber diese Entfärbung besteht nicht in einer Desoxydation, sondern in einer Verbindung des Schwefelwasserstoffs mit dem Flechtenroth; daher erscheint die Farbe wieder, sobald man den Schwefelwasserstoff mit einem Alkali sättigt. Robiquet fand, dass dieser Farbstoff bei der trocknen Destillation Ammoniak liefert, dagegen aber keine Spur davon beim Kochen mit kaustischem Kali, woraus er schliesst, dass der Stickstoff darin nicht als Bestandtheil von Ammoniak enthalten sei. Dieser neue Farbstoff verdiente wohl, ein wenig genauer studirt zu werden, sowohl in Betreff der chemischen Erscheinungen bei seiner Bildung, als auch in Betreff seiner Zusammensetzung und seines Verhaltens zu andern Körpern. Dass Stickstoff, in Gestalt von Amid, ein Bestandtheil neuer Verbindungen wird, die durch Einwirkung von Ammoniak entstehen, ist ein oft vorkommendes Factum; dagegen ist es bis jetzt unbekannt, dass durch die gemeinschaftliche Zersetzung des Ammoniaks mit ternären Oxyden ein quaternäres Oxyd entstehen sollte.

Nach den Versuchen von Heeren besitzt die in *Lichen roccella* enthaltene, die Bildung des Farbstoffs veranlassende Substanz ganz andere Eigenschaften. Er hat ihr den Namen *Erythrin* gegeben. Man kann es daraus sowohl durch Alkohol, als auch durch Wasser ausziehen. Man digerirt die Flechte einige Tage lang mit Alkohol, der aber nicht bis zum Kochen damit erhitzt werden darf, weil sonst eine Portion Erythrin zersetzt wird. Die Lösung in dem Alkohol ist grün. Man filtrirt sie noch heiss, mischt sie mit ihrem doppelten Volumen Wasser, wobei sie sich trübt; dann erhitzt man sie bis zum Kochen und fügt geschabte Kreide hinzu, bis der in der Flüssigkeit vertheilte Niederschlag sich zu Flocken vereinigt. Dieser Niederschlag ist ein Gemenge von roccelsaurer Kalkerde mit Chlorophyll. Die Flüssigkeit wird noch siedend davon abfiltrirt, worauf sich beim Erkalten das Erythrin als ein feines bräunliches Pulver daraus absetzt. Man löst es in lauwarmem Alkohol wieder auf, digerirt die

Lösung mit Thierkohle, mischt die filtrirte Auflösung mit ihrem $1\frac{1}{2}$fachen Volumen kochenden Wassers; die Flüssigkeit trübt sich dabei nicht sogleich, aber beim Erkalten scheidet sich das Erythrin fast weiss daraus aus. Heeren findet es indessen vortheilhafter, zur Ausziehung des Erythrins Ammoniak anzuwenden. Man giesst eine kleine Menge sehr kalten concentrirten Ammoniaks auf die Flechte, knetet sie damit eine Zeitlang, verdünnt die auf diese Weise erhaltene trübe und röthliche Auflösung mit Wasser und fügt eine verdünnte Lösung von Chlorcalcium, die vorher mit ein wenig Ammoniak vermischt worden ist, hinzu. Hierbei fällt roccelsaure Kalkerde nieder. Die davon abfiltrirte alkalische Flüssigkeit ist röthlich. Man vermischt sie mit Chlorwasserstoffsäure bis zum gelinden Ueberschuss, wodurch das Erythrin sogleich gefällt wird, und der Flüssigkeit das Ansehen einer gelblichen halbdurchsichtigen Gelée ertheilt. Man erhitzt sie bis zum Kochen, das Erythrin löst sich wieder auf und setzt sich beim Erkalten der Flüssigkeit im pulverförmigen Zustand wieder ab. Dieses Pulver reinigt man, wie bei dem ersten Verfahren, mit Thierkohle.

Das Erythrin ist ein zartes Pulver, von etwas krystallinischem Ansehen, wenn es sich aus einer schwach sauren Flüssigkeit abgesetzt hat. Gewöhnlich hat es einen Stich in's Röthliche, der ihm aber nicht eigenthümlich und schwer davon zu entfernen ist. Hat man es einmal vollkommen weiss erhalten, so erhält es sich in diesem Zustande unverändert. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack. Ein wenig über $+100^0$ erhitzt, schmilzt es zu einer durchsichtigen Masse, die wenig flüssig ist und beim Erkalten hart und brüchig wird. In höherer Temperatur bläht es sich stark auf, verflüchtigt sich zum Theil, wird aber zum Theil verkohlt. Dabei bildet sich kein Ammoniak, woraus folgt, dass das Erythrin keinen Stickstoff enthält. Angezündet brennt es wie ein Harz. In kaltem Wasser ist es unlöslich oder nur wenig löslich, und bedarf zur Auflösung 170 Th. kochenden Wassers, woraus es sich wieder absetzt, sobald sich die Temperatur erniedrigt. Bei $+12^0$ löst es sich in $22\frac{1}{2}$ Th. 89procentigen Alkohols, bei der Siedhitze aber schon in 2,29 Th.; beim Erkalten bekommt die heisse Lösung ein dem Mörtel ähnliches Ansehen. Beim Kochen mit Alkohol erleidet das

Erythrin eine Veränderung, wovon ich weiter unten reden werde. In Aether ist es unlöslich, in Terpenthinöl wenig löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst, und Wasser fällt aus der Lösung verändertes Erythrin, welches eine röthlichbraune Farbe erhält, wenn man versucht, es in Flechtenroth zu verwandeln. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure ist selbst beim Kochen ohne Wirkung darauf. Essigsäure löst es dagegen beim Kochen leicht auf und scheidet es beim Erkalten wieder aus. Salpetersäure von 1,22 zersetzt und löst es auf, die Lösung ist gelb und wird ohne Trübung durch Ammoniak orange. Die Hydrate und kohlensauren Salze der Alkalien lösen es leicht zu einer farblosen klaren Flüssigkeit auf, und Säuren scheiden es daraus wieder ab. Die Lösung in Ammoniak setzt, wenn sie in einem flachen Gefäss freiwillig verdunstet, das Erythrin frei von Ammoniak ab. Bei längerer Einwirkung des Alkali's wird das Erythrin zersetzt. Geschieht diese Einwirkung bei gehindertem Luftzutritt, so bildet sich eine extractive, in Wasser auflösliche, bitter schmeckende Substanz, welche von Heeren *Erythrinbitter* genannt worden ist. Hat die Luft aber Zutritt bei der Einwirkung des Alkali's, so bildet sich Flechtenroth. In dieser Beziehung ist das Flechtenroth dem Orcin ähnlich, insofern dieses durch Kali oder Natron in eine matte, röthlichbraune Substanz übergeht, während es mit Ammoniak die Bildung des schönen Flechtenroths veranlasst.

Das *Erythrinbitter* wird erhalten, wenn man Erythrin in eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak schüttet, die man in einem Destillirgefäss zum Kochen erhitzt hat. Die Dämpfe von Wasser und kohlensaurem Ammoniak treiben die Luft aus dem Destillirgefäss, wodurch die Einwirkung des Sauerstoffs auf das Erythrin verhindert wird. Mit dem Erhitzen der Flüssigkeit fährt man fort, bis sie kein Ammoniak mehr enthält. Beim Erkalten scheidet sich zuweilen aus der rückständigen Flüssigkeit noch ein wenig nicht zersetztes Erythrin aus, welches man sorgfältig abscheidet und darauf die Flüssigkeit verdunstet. Das Erythrinbitter bleibt dann als ein bräunliches Extract von bitterem, adstringirenden Geschmack, welches sich in Wasser und Alkohol sehr leicht auflöst, zurück. Durch wiederholtes Auflösen und Abdampfen wird das Erythrinbitter allmälig brauner, bildet aber keinen

Absatz. Die braune Färbung wird durch die Luft hervorgebracht, und es kann das Erythrinbitter farblos erhalten werden, wenn während seiner Bereitung der Zutritt der Luft vollkommen vermieden wird. Es enthält durchaus kein Ammoniak.

Das *Flechtenroth* von *Lichen roccella* erhält man vermittelst des Erythrins auf folgende Weise: Man schüttet das Erythrin in einen enghalsigen Kolben mit weitem und flachen Boden, giesst 20 Mal so viel Wasser darauf, fügt nun ein wenig kaustisches Ammoniak hinzu, und stellt die so erhaltene farbenlose Auflösung auf einen warmen Ofen. Schon nach einigen Minuten bekommt die Flüssigkeit eine gelbliche Farbe, deren Intensität sich allmälig vermehrt, so dass sie nach 24 Stunden, während welcher Zeit man sie öfters umschüttelt, eine dunkel weinrothe Farbe besitzt, worauf sie sich nicht weiter mehr verändert. Dieselben Erscheinungen zeigen sich, wenn man, anstatt des Erythrins, das Erythrinbitter anwendet, woraus man schliessen kann, dass das Erythrin sich erst in Erythrinbitter und hierauf erst in Flechtenroth verwandelt. Während der Verwandlung des Erythrins in Flechtenroth erhält man 3 verschiedene Substanzen, nämlich Flechtenroth, eine gelbe Substanz und eine weinrothe färbende Materie, die in Flechtenroth verwandelt werden kann. Man verdunstet die weinrothe Flüssigkeit, bis sie sich zu trüben anfängt, fügt ihr dann festes kohlensaures Ammoniak zu, so lange dadurch ein Niederschlag erfolgt. Dieser Niederschlag ist eine Verbindung des Flechtenroths mit der gelben Materie, die deshalb niederfällt, weil sie in salzhaltigem Wasser unauflöslich ist, so dass sie auch durch Kochsalz, Salmiak, u. s. w. gefällt werden kann. Der getrocknete Niederschlag bildet eine kastanienbraune Masse, die beim Poliren eine gelbe Farbe und Metallglanz annimmt, so dass sie, in dünner Lage auf Papier gestrichen, dieses gleichsam vergoldet. Diese Verbindung ist weder in Wasser noch in Ammoniak auflöslich; aber auflöslich in kaustischem Kali mit schöner Purpurfarbe. Um das Flechtenroth von der gelben Materie zu trennen, löst man ihre Verbindung in Alkohol, und verdunstet die carmoisinrothe Lösung bis zur Trockne. Den Rückstand behandelt man mit Ammoniak, worin sich dann das Flechtenroth auflöst, die gelbe Materie aber zurück-

bleibt. Durch Verdunsten der ammoniakalischen Flüssigkeit erhält man das Flechtenroth, welches in diesem Zustande eine dunkelrothe, in's Violette sich ziehende Farbe besitzt. In Wasser ist es wenig löslich. Alkohol löst es auf und die Lösung, welche eine brennend carmoisinrothe Farbe hat, hinterlässt einen gleich gefärbten metallisch glänzenden Firniss, auf dessen Oberfläche schief auffallende Lichtstrahlen mit röthlichgelber Farbe und Metallglanz zurückgeworfen werden. In Aether ist das Flechtenroth ganz unlöslich. Die Hydrate und kohlensauren Salze der Alkalien lösen es mit prächtig violetter Farbe auf. Die Lösung in Ammoniak trübt sich während des Verdunstens, und bekommt einen schmutzig weinrothen Stich; fügt man dann wieder Ammoniak hinzu, so erscheint die frühere Farbe in ihrer ganzen Schönheit wieder. Durch Säuren wird es aus seinen Lösungen in Alkalien als ein brennend carmoisinrothes Pulver gefällt, aber sie fällen es nicht aus der alkoholischen Auflösung, machen diese jedoch heller von Farbe. Schwefelwasserstoff entfärbt es; es erhält aber seine Farbe wieder, wenn man den Schwefelwasserstoff austreibt oder sättigt.

Die *gelbe Materie* ist nicht näher untersucht worden. Indessen weiss man, dass sie sich in Alkohol auflöst, aber nicht in Wasser und Ammoniak, und dass sie sich in der Wärme leicht zersetzt, so dass man sie, wenn man ihre Verbindung mit Flechtenroth gelinde erhitzt, zerstören kann, ohne das Flechtenroth zu verändern, welches darauf aus dem Rückstande ausgezogen werden kann.

Der *weinrothe Farbstoff*, welcher in der Lösung des kohlensauren Ammoniaks bleibt, wenn man die Verbindung des Flechtenroths mit der gelben Materie fällt, ändert durch den Einfluss der Luft seine Farbe nicht, und kann durch anhaltende und gleichzeitige Einwirkung von Luft und Ammoniak nicht in Flechtenroth verwandelt werden. Verdunstet man aber die Lösung, und erhitzt den Rückstand, bis er halb geschmolzen ist, so stösst er einen eigenthümlichen, nicht ammoniakalischen Geruch aus, und bekommt sogleich eine reinere und dunklere rothe Farbe. Dann ist er in Flechtenroth verwandelt. Diese Umwandlung ist das Resultat einer Zersetzung, aber sie besteht nicht in einer Oxydation, denn sie erfolgt eben so gut unter Baumöl und Quecksilber. Dieses

weinrothe Princip ist in der Orseille und dem Persio des Handels nicht enthalten.

*Zersetzung des Erythrins durch Alkohol: Pseudoerythrin.* Erschöpft man *Lichen roccella* mit kochendem Alkohol, und behandelt die Lösung, als wollte man Erythrin daraus darstellen, so gibt die kochend filtrirte Flüssigkeit nach dem Hinzufügen von Kreide innerhalb einiger Stunden einen lehmigen Absatz. Erhitzt man diesen Absatz mit einer kleinen Portion der Flüssigkeit, so löst er sich völlig darin auf, setzt sich aber beim Erkalten der noch ganz heiss filtrirten Flüssigkeit in feinen, bräunlichen Krystallen wieder ab, die, wie das Erythrin, entfärbt werden können, nämlich durch Behandlung mit Alkohol und Thierkohle. Dieser Körper ist das Resultat der Einwirkung des kochenden Alkohols auf das Erythrin, und scheint bis zu einem gewissen Grade die Bildung von Erythrinbitter zu ersetzen, denn es ist unmöglich, ihn in Erythrinbitter zu verwandeln. Heeren hat ihm den Namen *Pseudoerythrin* gegeben, weil er die Eigenschaft besitzt, die Bildung von Flechtenroth zu veranlassen.

Das reine Pseudoerythrin ist schneeweiss, hat die Form von kleinen und grossen Blättern, oder zuweilen von anderthalb Zoll langen, dünnen Nadeln. In Wasser ist es wenig löslich. 60procentiger Alkohol löst bei 0° ¹/₅ seines Gewichts davon auf. Es schmilzt ein wenig über + 120° und gleicht in geschmolzenem Zustand einem ungefärbten Oel. Beim Erstarren bekommt es die Gestalt von krystallinischen Blättern. Unter Wasser schmilzt es schon bei der Siedhitze desselben zu einem Oeltropfen, der beim Erstarren eine blättrige Masse bildet, die sich beim leisesten Berühren in Blättern zertheilt. Gegen Säuren und Alkalien verhält sich das Pseudoerythrin, wie das Erythrin, mit dem Unterschied, dass es kein Erythrinbitter bildet, und dass es unter dem gleichzeitigen Einfluss von Luft und Ammoniak sich nur sehr langsam in eine weinrothe Flüssigkeit verwandelt. Befindet es sich dabei in Berührung mit Sauerstoff, so absorbirt es diesen, und die Verwandlung geht schneller von Statten, worauf man aber keine Kohlensäure mit dem Ammoniak verbunden findet. Liebig hat das Pseudoerythrin analysirt, und es zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 60,810 | — 20 — | 61,5 |
| Wasserstoff | 6,334 | — 25 — | 6,3 |
| Sauerstoff | 32,856 | — 8 — | 32,2 |

Das Flechtenroth aus *Lichen tartareus* wird aus einer, dem aus *Lichen roccella* erhaltenen Erythrin analogen, aber nicht damit identischen Substanz gebildet. Behandelt man *Lichen tartareus* mit Ammoniak, so erhält man nach Heeren eine röthliche Auflösung, worin Chlorwasserstoffsäure aber einen kaum bemerkbaren Niederschlag erzeugt. Mit heissem Alkohol erhält man aus dieser Flechte eine grünliche Auflösung, woraus Wasser eine Substanz fällt, die getrocknet eine grünlich-graue Farbe hat. Aether zieht aus diesem Niederschlage Roccelsäure und Chlorophyll und lässt das Erythrin zurück, welches sich nur schwierig und theilweise in Ammoniak auflöst, selbst wenn dieses heiss ist, dessen übrige Eigenschaften aber nicht untersucht sind.

Die eigentliche Orseille wird aus *Lichen roccella* auf den canarischen Inseln bereitet. Die Flechte wird getrocknet, zu Pulver gemahlen, und mit Urin zu einem Brei vermischt, der stehen und faulen gelassen wird, wobei das sich entwickelnde Ammoniak den Farbstoff auflöst. Bisweilen setzt man Kalk zu. In Frankreich macht man eine ähnliche Präparation aus *Lichen Parellus* mit Urin und Kalk; in England bereitet man aus *Lichen tartareus*, indem man es in schwaches kaustisches Ammoniak steckt, das durch Destillation von gefaultem Urin mit Kalk gewonnen wird, eine ähnliche Farbe, von den Engländern, nach ihrem Erfinder Cutberth Gordon, *Cutbear* genannt. In Deutschland wird unter dem Namen *Persio* eine ähnliche Farbe bereitet, die aus *Lichen tartareus* mit Kalk und Urin bestehen soll, die aber, nach Hermbstädt, auch oft nur ein Gemenge von gemahlenem Brasilienholz mit gefaultem Urin ist. Diese Farbstoffe werden gewöhnlich noch feucht in Tonnen gepackt, worin sie nach und nach austrocknen und in diesem Zustand eine erdige, dunkelviolette Masse bilden, die sich leicht zu Pulver krümelt. Nach mehrjähriger Aufbewahrung wird die Farbe gänzlich zerstört, obgleich man glaubt, dass die jahralte besser sei, als die frische.

Aus der Orseille zieht man die Farbe durch Wasser und Alkohol, am vollständigsten aber durch kaustisches Ammoniak aus. Die Auflösung in Wasser hat eine violette Carmoisinfarbe, die in verschlossenen Gefässen nach einigen Tagen verschwindet, aber beim Zutritt der Luft wiederkommt. Die Auflösung in Alkohol ist violett, und behält ihre Farbe auch im luftleeren Raum. Wird zur Auflösung in Wasser eine freie Säure gemischt, so wird sie roth, aber bei Zusatz von Alkali wird sie unbedeutend mehr, als vorher, ins Blaue ziehend. Von Zinnchlorür wird sie mit rother Farbe gefällt. Durch Schwefelwasserstoff verschwindet die Farbe, kommt aber, wenn es durch Kochen ausgetrieben wird, wieder.

Die Flechtenfarben werden in der Färberei viel gebraucht; da sie aber leicht veränderlich sind, so werden sie gewöhnlich nur in Verbindung mit anderen Farben angewendet.

*Chica* ist ein rother Farbstoff, womit mehrere indianische Stämme in Amerika die Haut roth färben. Es wird von *Bignonia Chica* erhalten, indem die Blätter davon mit Wasser gekocht werden; das abgegossene Decoct setzt beim Erkalten einen rothen Stoff ab, der abgeschieden und in Kuchen getrocknet wird. Dieser Farbstoff ist nicht schmelzbar und riecht beim Verbrennen nicht wie thierische Stoffe. Er ist in kaltem Wasser nicht auflöslich. In Alkohol und Aether ist er leicht löslich und wird daraus beim Abdampfen wieder unverändert erhalten. In thierischem Fett und fetten Oelen ist er löslich. Er wird von kaustischen und kohlensauren Alkalien aufgelöst und aus dieser Auflösung durch Säuren unverändert gefällt. Ein Ueberschuss von Alkali verändert sehr schnell seine Zusammensetzung. Salpetersäure verwandelt ihn in Oxalsäure und bittern Stoff. Chlor bleicht denselben. Die Wilden vermischen ihn mit dem Fett von einem Kaiman, *Crocodilus acutus*, und schmieren damit die Haut ein.

Die Stengel der Brennessel (*Urtica dioïca*) enthalten, nach Knezaureck, im Herbst, nachdem die Blätter abgefallen sind, einen rothen Farbstoff, der besonders zum Färben der Seide angewendet werden kann. Er wird durch Wasser ausgezogen; die Lösung färbt sich durch Zinnchlorür hochroth und gibt damit einen rothen Niederschlag. Die Seide bekommt in der mit Zinnsalz vermischten Flüssigkeit schöne

Nüancen von rosen-, mittel- und hochroth, aber diese Farbe bekommt mit der Zeit einen Stich in's Blaue.

*Rothe Farbe der Blumen.* Viele Blumenkronen haben eine sehr tiefe und gesättigt rothe Farbe. Diese hängt oft von so äusserst kleinen Mengen von Farbstoff ab, dass sie, wenn man ihn auszuziehen versucht, fast gänzlich verschwindet. Gewöhnlich hat er in der Epidermis der Kronenblätter seinen Sitz, und der durch Auspressen aus dem Blatte erhaltene Saft ist farblos. Die dunkelrothen Farbstoffe der Blumenkronen sind bisher noch sehr wenig untersucht worden; sie haben in sofern mit Haematin sehr viele Aehnlichkeit, als sie durch Alkalien blau und durch Säuren gelb oder hellroth werden. Die hochrothen Blätter von *Papaver rhoeas* werden von Kali grün, sollen aber von kohlensaurem Natron oder von Ammoniak nicht verändert werden. Eine mit kohlensaurem Natron oder mit Kalkwasser gemachte Infusion dieser Blätter ist roth, und wird von zugesetztem Kali grün. Eine Infusion mit Chlorwasserstoffsäure ist hellroth und wird auf Zusatz von Kalkerdehydrat dunkelroth, nach Smithson's Versuchen. Blassrothe Blumenfarben, wie z. B. Rosen, werden von Säuren tiefer roth, aber von Alkali grün, und dies ist auch mit den weissen Rosen und dem fast farblosen, ausgepressten Saft der zerquetschten Rosenblätter der Fall. Diese Farbstoffe verdienen, hinsichtlich ihrer chemischen Verhältnisse, gewiss eine nähere Untersuchung.

*Rother Farbstoff* der *Beeren im Herbst.* Die rothe Farbe mehrerer Arten von Beeren hat man im Allgemeinen als eine durch eine Säure geröthete blaue Farbe betrachtet. Es ist möglich, dass es sich mit der Farbe verschiedener Beeren so verhalte, aber mit allen Beeren ist es nicht der Fall, und es muss also der Farbstoff der Beeren, bei denen es sich nicht so verhält, besonders bestimmt werden. Ich habe den Farbstoff der Kirschen (*Prunus cerasus*) und der schwarzen Johannisbeeren (*Ribes nigra*) untersucht. Beide enthalten denselben Farbstoff, und dieser ist nicht blau. Vielleicht hat man dieses aus dem Umstande vermuthet, dass der Saft dieser Beeren mit essigsaurem Bleioxyd einen blauen Niederschlag gibt. Aber diese Niederschläge sind äpfelsaures und citronensaures Bleioxyd, womit der Farbstoff verbunden ist, und es kann dieser, noch etwas

durch freie Säure verunreinigt, daraus mit einer genau getroffenen Menge von Schwefelwasserstoff ausgezogen werden, und verhält sich dann nach Abscheidung der Säuren, wie ich jetzt beschreiben werde. Um den Farbstoff rein zu erhalten, müssen zunächst die Säuren abgeschieden werden. Dieses geschieht am besten mit fein geriebener Kreide, wobei sich äpfelsaure und citronensaure Kalkerde abscheiden. Darauf setzt man kleine Mengen Kalk hinzu, um die in der Flüssigkeit enthaltene neutrale äpfelsaure Kalkerde auszufällen. Dann vermischt man die filtrirte Flüssigkeit mit ein wenig essigsaurem Bleioxyd, trennt den anfänglich sich bildenden blaugrünen Niederschlag, da er vielleicht auch äpfelsaures Bleioxyd enthält, und fällt nun durch essigsaures Bleioxyd aus der Flüssigkeit alles aus. Der grüne Niederschlag wird auf ein Filtrum genommen, mit Wasser ausgewaschen, so dass er stets damit bedeckt ist, um dadurch den Zutritt der Luft zu verhindern. Hierauf wird der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, die filtrirte Flüssigkeit im luftleeren Raume über Schwefelsäure verdunstet, der hinterbleibende Farbstoff in wasserfreiem Alkohol aufgelöst, welcher den durch die Luft veränderten Farbstoff und Pectin oder Pectinsäure ungelöst zurücklässt. Durch Abdestilliren des Alkohols und Austrocknen des Rückstandes im luftleeren Raum erhält man den Farbstoff als eine schön rothe, durchscheinende, glänzende Masse. Mit grösserem Verlust wird er aus dem Saft der Beeren erhalten, wenn man hieraus durch essigsaures Bleioxyd zuerst blaugefärbtes äpfelsaures und citronensaures Bleioxyd, hierauf aus der davon abfiltrirten Flüssigkeit den Farbstoff durch Bleiessig fällt, und den gewaschenen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zersetzt. In diesem Zustand ist der Farbstoff in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen auflöslich, aber unlöslich in Aether. Beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung im Wasserbade hinterbleibt der Farbstoff wieder, aber es hat sich dann darin ein im Wasser weniger und in Alkohol sehr wenig löslicher Absatz gebildet, welcher ein anderer, weniger veränderlicher, rothbrauner Farbstoff ist. Setzt man zu einer Lösung des Farbstoffs im Wasser ein wenig Kalkmilch, so fällt eine graugrüne Verbindung nieder. Der noch nicht gefällte Farbstoff ist roth, aber von einer anderen Nüance, weil er eine

Verbindung

Verbindung von Kalkerde mit Ueberschuss an Farbstoff enthält. Wäre die natürliche Farbe desselben blau, so würde die Lösung blau und nicht roth sein, weil nun alle freie fremde Säure gesättigt ist. Dagegen geht der Farbstoff, wie wir gesehen haben, mit äpfelsaurem und citronensaurem Bleioxyd eine Verbindung ein, und diese ist schön hellblau gefärbt; aber diese Farbe zeigt nichts von der eigenthümlichen Farbennüance des Farbstoffs; die Lösung des Farbstoffs in Alkohol kann aufbewahrt werden, ohne dass sich darin ersterer oxydirt. Ebenso wird er auch nicht oxydirt, so lange er sich in Verbindung mit freien Säuren in dem Safte der Beeren befindet. Der rothbraune Absatz ist in geringem Grade und mit dunkelrother Farbe in Wasser löslich, wird aber von Alkali mit dunkelbrauner Farbe aufgelöst. Mit Ammoniak bildet er eine neutrale lösliche und eine saure unlösliche oder schwer auflösliche, rothbraun gefärbte Verbindung. Die grünen, neutralen Verbindungen des reinen rothen Farbstoffes gehen im feuchten Zustande auf Kosten der Luft in diese braune über. Der Bleiniederschlag macht jedoch davon eine Ausnahme, indem er sich beim Waschen und Trocknen erhält. Den grünen Niederschlag, welcher aus Vogelbeeren (*Sorbus aucuparia*) durch Bleiessig erhalten wird, nachdem vorher daraus die Aepfelsäure durch kohlensaures Bleioxyd ausgeschieden worden ist, habe ich 16 Jahre hindurch unverändert aufbewahrt.

*Rother Farbstoff der Blätter im Herbst.* Im Herbst sieht man das Laub gewisser Bäume roth werden. Alle Bäume und Sträucher, auf welchen ich rothe Blätter gesehen habe, tragen rothe Früchte, z. B. *Sorbus aucuparia*, *Prunus cerasus*, *Ribes grossularia* (*var. rubra*), *Berberis vulgaris* u. s. w. Die rothe Farbe, welche sie enthalten, ist mit der vorhergehenden so nahe verwandt, dass man sie damit für identisch erklären kann. Inzwischen habe ich nur die rothe Farbe des Laubes von Kirschen und besonders von rothen Johannisbeeren untersucht; die Blätter der letzteren werden oft so roth, dass sie ganz wie ihre reifen Beeren aussehen. Der Farbstoff wurde daraus mit Alkohol ausgezogen, welcher nach Abdestilliren eine rothe Flüssigkeit zurückliess, die von gefälltem Harz und Fett abfiltrirt wurde. Sie wurde mit Wasser vermischt, was ohne alle Trübung

geschah, und darauf mit neutralem essigsauren Bleioxyd, wodurch sich ein schön grasgrüner Niederschlag bildete, der nach einigen Augenblicken graubraun wurde. Das essigsaure Bleioxyd wurde so lange hinzugefügt, als sich der Niederschlag noch veränderte und bis der zuletzt entstehende sich grün erhielt. Dieser wurde dann abfiltrirt; das auf dem Filtrum Zurückbleibende ist eine Verbindung des Bleioxyds mit den Pflanzensäuren der Blätter, und mit einem bräunlichen Farbstoff, welcher auf Kosten der Luft aus den rothen Auflösungen in Alkohol und in Wasser gebildet wird. Der rückständige Farbstoff wurde mit schön grasgrüner Farbe durch Bleizucker gefällt, auf einem Filtrum gesammelt, wohl ausgewaschen, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und im luftleeren Raum zur Trockne verdunstet. Aus der mit Bleizucker gefällten Lösung wurde noch eine kleine Menge eines gelbgrünen Niederschlags erhalten, wenn darin die freie Essigsäure mit Bleiessig gesättigt wurde. Aus diesem Niederschlage wurde ein dem vorhergehenden ganz gleicher Farbstoff erhalten.

Dieser Farbstoff, welchen wir *Blattroth* (*Erythrophyll*, von *ἐρυθρός*, roth, und *φύλλον*, Laub) nennen könnten, wenn es nicht wahrscheinlich wäre, dass er auch die Farbe der Beeren und Pflanzen ist, worin er angetroffen wird, ist im Betreff seines Ansehens und chemischen Verhaltens dem Farbstoff der Kirschen und schwarzen Johannisbeeren ähnlich; er weicht nur ein wenig in der Farbe ab, welche etwas dunkler roth und mehr blutroth ist, und dadurch, dass seine Verbindungen grün oder gelb sind, während die des Farbstoffs der Kirschen und Weinbeeren grün oder blau sind. Der Absatz, welcher sich bei Verdunstung seiner Lösungen bildet, ist heller rothbraun, als der des vorhergehenden und bildet mit Basen heller rothbraun gefärbte Verbindungen, welche in der Luft nicht so leicht eine dunklere Nüance annehmen, wie der Farbstoff der Beeren; ob aber diese Nüancen der Absetzung des Farbstoffs in den Blättern angehören, oder ob sie Eigenthümlichkeiten des Farbstoffs der rothen Johannisbeeren sind, welchen ich nicht untersucht habe, weiss ich nicht. Das Blattroth, zur Hälfte mit Kalkwasser ausgefällt, gibt einen grünen Niederschag, während

die Flüssigkeit blasser roth wird. Auch dieser Farbstoff ist also ursprünglich nicht blau.

## 2) Gelbe Pflanzenfarben.

Die gelben Pflanzenfarben sind weit weniger untersucht, als die rothen. Unter denselben zeichnen sich Quercitronrinde, Gelbholz und Wau aus.

Das *Quercitron* ist die von der Epidermis befreite Rinde von *Quercus tinctoria*, die in Nordamerika einheimisch ist. Sie enthält, ausser Gerbsäure, einen gelben Farbstoff, der durch Wasser ausziehbar ist, welches nach dem Abdampfen 8 Proc. vom Gewicht der Rinde Extract gibt. Die Gerbsäure darin gehört zu der Art, welche das Eisenoxyd grün färben. Sie ist der Farbe sehr nachtheilig, weil sie durch dieselben Reagentien, wie diese, niedergeschlagen wird, und ihr einen Stich in's Braune ertheilt. Um diesen Farbstoff davon frei zu erhalten, legt man in die Infusion von Quercitronrinde gut aufgequollene, zerschnittene und von allen in kaltem Wasser auflöslichen Theilen befreite Ochsenblase, deren Substanz sich mit der Gerbsäure vereinigt, oder auch man schlägt diese durch eine Auflösung von Hausenblase nieder.

Nach Chevreul erhält man den Farbstoff dadurch, dass man eine Infusion von Quercitron vorsichtig concentrirt. Es setzt sich dann eine krystallinische Substanz ab, welche, während sie noch in der Flüssigkeit suspendirt ist, ein perlmutterartiges Ansehen hat. Sie ist von Chevreul *Quercitrin* genannt, wiewohl sie kein reiner einfacher Stoff ist. Auf durch Kalk gebräuntes Curcumapapier reagirt es schwach sauer. In Aether ist es wenig löslich, etwas mehr in Alkohol. Von Wasser wird es aufgelöst; durch Alkalien wird die Auflösung orangegelb gefärbt; durch essigsaures Bleioxyd und Kupferoxyd, so wie durch Zinnchlorür, wird sie in gelben Flocken gefällt; durch schwefelsaures Eisenoxyd wird sie bräunlich olivengrün gefärbt und dann gefällt. Schwefelsäure löst das Quercitrin auf; die grünlich orangefarbene Auflösung wird durch Wasser getrübt. Bei der trocknen Destillation gibt das Quercitrin, unter andern, ein bald krystallisirendes Liquidum; die so erhaltenen gelben Krystalle besitzen alle Eigenschaften des Quercitrins.

In der Färberei schlägt man, zur Erhaltung von klaren gelben Farben, die Gerbsäure durch eine Auflösung von Tischlerleim oder durch gequirlte saure Milch nieder. Der ungefällt bleibende gelbe Farbstoff, mit Alaun und hierauf mit kohlensaurem Kali vermischt, schlägt sich in Verbindung mit Thonerde mit gelber Farbe nieder. Zinnchlorür gibt damit ebenfalls einen starken gelben Niederschlag. Das Quercitron wird von den Färbern in grosser Menge verbraucht.

*Gelbholz* ist das Holz von *Morus tinctoria*. Es wird auch gelbes Brasilienholz und Fustikholz genannt. Chevreul hat darin einen nicht krystallisirbaren gelben Farbstoff nachgewiesen, den er *Morin* nennt, und der sich beim Erkalten der concentrirten Gelbholz-Infusion absetzt. Auch diese Substanz ist noch kein einfacher organischer Körper, sondern besteht offenbar aus mehreren. Auf gebräuntes Curcumapapier reagirt das Morin sauer; in Wasser, selbst in siedendem, ist es wenig löslich, löslicher in Alkohol und noch löslicher in Aether als in diesem. Beim freiwilligen Verdunsten geben die beiden letzteren Lösungen gelbe Krystalle. Die wässrige Lösung wird durch aufgelöste Hausenblase getrübt. Von den Alkalien und alkalischen Erden wird sie, ohne gefällt zu werden, schön gelb gefärbt. Durch Alaun wird sie grünlichgelb; durch schwefelsaures Eisenoxyd graugrün und dann gefällt. Concentrirte Schwefelsäure vermehrt die Intensität der gelben Farbe der Lösung; durch Salpetersäure wird sie röthlich und getrübt. Kochende Salpetersäure verwandelt das Morin in Oxalsäure. Durch die Einwirkung von Sauerstoff wird das in Wasser gelöste Morin roth, was es mit dem Quercitrin gemein hat. Bei der trocknen Destillation gibt das Morin ein Liquidum, welches beim Erkalten in kleinen rothgelben Krystallen anschiesst, welche schwefelsaures Eisenoxyd sogleich graugrün färben. Die Gelbholz-Scheite enthalten öfters eine gelbliche pulverige Substanz, die, nach Chevreul, fast ganz aus Morin besteht, oder eine röthlich weisse, harzig aussehende Substanz, welche letztere durch Aether sich in einen unlöslichen rothen, und in einen sich auflösenden gelben Körper scheidet. Dieser krystallisirt beim Verdunsten, ist aber weniger gelb als das Morin. Durch wiederholtes Auflösen in Aether, Umkrystallisiren und Auswaschen der am meisten gelb gefärbten Krystalle mit Wasser

auf einem Filtrum, werden sie entfärbt erhalten. Diese Substanz nennt Chevreul *weisses Morin*. Durch schwefelsaures Eisenoxyd wird ihre Auflösung granatroth, eine Eigenthümlichkeit, wodurch sich das weisse Morin vom gelben wesentlich unterscheidet.

Nach George's Versuchen zieht Wasser im Kochen aus dem Gelbholz 0,15, und Alkohol 0,09 aus, und es besteht aus 74 Th. Holz, 9,1 Farbstoff, der Galläpfelsäure enthält, 4 Gerbsäure, 2 Gummi und 9 Harz. Das Decoct davon ist dunkel rothgelb, und verdünnt pomeranzengelb. Es enthält, wie beim vorigen, Gerbsäure, die man auf gleiche Weise entfernen kann. Säuren färben das Decoct blassgelb und bewirken darin einen starken grüngelben Niederschlag. Alkalien färben es dunkelroth und schlagen eine geringe Quantität gelben Farbstoff nieder. Ein Gemenge von Kochsalz, Weinstein und Alaun färbt das Decoct dunkler, ohne es zu fällen. Schwefelsaures Eisenoxydul fällt es mit gelber, nach und nach braun werdender Farbe, schwefelsaures Zinkoxyd mit grünbrauner, essigsaures Bleioxyd mit pomeranzengelber, und Zinnchlorür mit schön gelber Farbe. Zeuge, in das Decoct getaucht, bekommen eine matte, braungelbe, luftbeständige Farbe. Mit Weinstein und Alaun oder Zinnchlorür bekommt das Zeug eine klare und schöne gelbe Farbe. Das Gelbholz wird in der Färberei angewendet.

*Wau* ist *Reseda luteola*, wovon alle Theile dem damit gekochten Wasser eine gelbe, durch Verdünnen in's Grüngelbe übergehende Farbe mittheilen. Säuren machen sie blasser, und Alkalien, Kochsalz und Salmiak färben sie dunkler, und scheiden, wenn sie bis zu einer gewissen Sättigung darin aufgelöst werden, einen dunkelgelben Niederschlag ab. Das Decoct von Wau gibt mit einer Auflösung von Alaun und auch mit Zinnchlorür einen schön gelben Niederschlag; mit schwefelsaurem Eisenoxydul entsteht ein schwarzgrauer, und mit schwefelsaurem Kupferoxyd ein grünbrauner Niederschlag.

Chevreul hat in dem Wau einen gelben Farbstoff entdeckt, den er *Luteolin* nennt. Es ist sublimirbar und krystallisirt dabei in Nadeln, wovon die längeren durchsichtig und blassgelb, die feineren dunklergelb und sammtartig aussehen. Es ist in Wasser löslich, die Lösung ist nur schwach

gefärbt, indessen nehmen mit Alaun gebeitzte Seide und Wolle, wenn man sie in die heisse Lösung legt, eine schöne gelbe Farbe an. In Alkohol und in Aether ist das Luteolin löslich. Es verbindet sich mit den Säuren und besonders mit den Basen. Die Kali-Verbindung ist goldgelb; an der Luft aber wird sie allmälig grünlich gelb und dann bräunlich roth. Durch wechselseitige Zersetzung lassen sich damit Verbindungen mit anderen Basen erhalten.

Der Wau wird von den Färbern gebraucht. Sowohl aus diesem, als auch aus den beiden vorhergehenden Farbstoffen, wird eine Mahlerfarbe bereitet, die man *Schüttgelb* nennt, auf die Art, dass ein mit Alaun vermischtes Decoct in kleinen Portionen mit geschlämmter Kreide versetzt wird, bis alle gelbe Farbe ausgefällt ist. Die Farbe fällt schöner aus, wenn zuvor die Gerbsäure abgeschieden worden ist.

*Berberin.* In der Wurzel von *Berberis vulgaris* ist ein gelber Farbstoff enthalten, welcher kürzlich von Buchner und Herberger in isolirter Gestalt dargestellt worden ist. Er wird aus der Wurzel auf folgende Weise ausgezogen: Man übergiesst die zerschnittene Wurzel mit kochendem Wasser und digerirt sie damit einige Stunden. Dann werden die Infusionen abgegossen und neues kochendes Wasser aufgegeben, und dieses noch einmal wiederholt. Die Infusionen werden zur dünnen Extractconsistenz eingedunstet, und dieses Extract zu wiederholten Malen mit 82procentigem Alkohol behandelt, so lange dieser noch einen bitteren Geschmack davon annimmt. Dann wird der Alkohol grösstentheils abdestillirt und der Rückstand 24 Stunden lang an einen kalten Ort gestellt. Dabei scheidet sich das Berberin in federförmigen Krystallen ab, von denen man die schmierige Mutterlauge auf Leinen abtropfen lässt, worauf man die Krystalle mit ein wenig kalten Wassers abwäscht. Hierauf wird das Berberin in kochendem Wasser aufgelöst, aus welcher gesättigten Auflösung es sich dann beim Erkalten absetzt. Aus den Waschwassern und der Mutterlauge wird durch erneuerte Concentrirung noch eine Portion von Berberin erhalten. Um es völlig rein zu erhalten, muss es in kochendem Alkohol bis zur Sättigung aufgelöst werden, daraus krystallisirt es dann beim Erkalten aus. Dieses Umkrystallisiren muss nöthigenfalls wiederholt werden. Die Krystalle werden mit

kaltem Spiritus gewaschen und getrocknet. Die frische Wurzel liefert 1,3 Procent Berberin.

In diesem Zustand ist das Berberin ein lockeres, schön hellgelbes Pulver, welches aus feinen seidenglänzenden Nadeln besteht, die um so grösser werden, je langsamer man die Lösung erkalten lässt. Es ist geruchlos, besitzt aber einen starken, lange anhaltenden bitteren Geschmack. Bis zu + 100° erhitzt, wird es röthlich, nimmt aber beim Erkalten seine gelbe Farbe wieder an. Beim stärkeren Erhitzen wird es braun. Bei + 130° schmilzt es unter Aufblähen, bei + 160° bis + 200° entwickelt es den Geruch von angebranntem Horn und hinterlässt eine schwer verbrennbare Kohle. Bei der trocknen Destillation liefert es eine gelbe Flüssigkeit, die Ammoniak enthält. 500 Th. Wasser von + 12° lösen 1 Theil Berberin mit gelber Farbe auf. In warmem Wasser ist es nach allen Verhältnissen auflöslich. Eine schwächere Lösung ist gelb, eine concentrirtere gelbbraun. Seine Lösungen reagiren auf Lackmus und andere Pflanzenfarben weder sauer noch alkalisch. 1 Theil Berberin bedarf 250 Theile kalten Alkohols zur Auflösung; von kochendem wird es in weit grösserer Menge aufgelöst, worauf es aber beim Erkalten wird auskrystallisirt. In Aether ist es unlöslich, so wie auch in Schwefelkohlenstoff, Petroleum und rectificirtem Brandöl. Von Lavendelöl, Terpenthinöl und fetten Oelen wird es aber, besonders unter Beihülfe von Wärme, aufgelöst. Durch trocknes Chlorgas in kleiner Menge wird es blutroth und in Wasser auflöslich. Leitet man Chlorgas in seine Lösung, so entsteht darin ein brauner Niederschlag, worauf die Flüssigkeit blassbraun wird. Der braune Niederschlag ist unlöslich in Wasser, theilweise in kochendem Alkohol und vollkommen in kaustischem Kali löslich, aus letzteren wird er durch Säuren wieder ausgefällt. Brom und Jod haben keinen Einfluss darauf. Mineralsäuren in concentrirtem Zustand zerstören es. Schwefelsäure gibt damit eine olivengrüne Lösung, die mit Wasser einen braunen Niederschlag gibt, der in Alkohol und Aether unlöslich ist, sich aber auflöst in kaustischem Alkali, woraus er durch Säuren wieder ausgeschieden wird. Salpetersäure löst es unter heftiger Entwickelung von rothen Dämpfen, zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, die beim Erhitzen beinahe ihre Farbe verliert

und dann Oxalsäure liefert. Phosphorsäure und Salzsäure verändern das Berberin nicht. Essigsäure, Traubensäure, Weinsäure, Citronensäure und Oxalsäure lösen das Berberin auf; aus der verdunsteten Lösung setzt es sich unverändert wieder ab. Durch Eichengerbsäure wird es in braunen Flokken gefällt. Das Berberin verbindet sich mit Alkalien, Erden und Metalloxyden. Diese Verbindungen sind im Allgemeinen braun gefärbt, und Säuren scheiden das Berberin daraus wieder gelb aus. Mit Kali, Natron und Ammoniak erhält man Verbindungen, die in kleinen braunrothen Krystallen anschiessen. Barytwasser gibt einen gelben flockigen Niederschlag. Kalkwasser fällt seine Lösung nicht. Die Lösung des Berberins in warmem Wasser fällt beinahe alle Metallsalze, wobei sich die Metalloxyde in Verbindung mit Berberin abscheiden. Durch die Salze der beiden Oxyde von Quecksilber und Zinn, so wie durch die Salze von Silber, Antimon, Kobalt und Mangan werden gelbe Niederschläge gebildet. Die Chloride von Eisen, Gold und Platin, so wie salpetersaures Wismuthoxyd, geben pomeranzengelbe Niederschläge. Kupfer- und Nickelsalze bilden grüne Niederschläge. Durch die Salze von Bleioxyd (nicht einmal Bleiessig), Zinkoxyd und Eisenoxydul entstehen keine Niederschläge.

Wird die Lösung des Berberins in warmem Wasser mit Lösungen verschiedener Haloidsalze vermischt, so entstehen merkwürdige Niederschläge. In den Lösungen von Brom- und Jod-Kalium bildet sich ein voluminöser hellgelber, in der von Cyankalium ein rothgelber, in Wasser löslicher, in der von Cyaneisenkalium ein gelbgrüner, in Alkali löslicher und mit Eisenoxydsalzen Berlinerblau gebender, in der von Schwefelcyankalium ein hellgelber, und endlich in der von Schwefelkalium ein käsiger gelbbrauner Niederschlag. Durch Chlorkalium entsteht kein Niederschlag. Diese Verbindungen sind nicht näher untersucht worden, ungeachtet des theoretischen Werthes, den sie haben. Das krystallisirte Berberin ist wasserhaltig, und verliert sein Wasser bei $+100^{\circ}$; die Menge desselben ist nicht bestimmt.

Das bei $+110^{\circ}$ getrocknete Berberinsilberoxyd war nach einer Mittelzahl von 3 wenig von einander abweichenden Versuchen, zusammengesetzt aus:

| | |
|---|---|
| Berberin | 74,02 |
| Silberoxyd | 25,98 |

Nach dieser Analyse ist das Atomgewicht = 4135,8 und die Sättigungscapacität = 2,416. Das bei + 110° getrocknete Berberin wurde durch Verbrennung mit Kupferoxyd zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 61,23 | — | 33 | — | 61,16 |
| Wasserstoff | 5,49 | — | 36 | — | 5,44 |
| Stickstoff | 4,03 | — | 2 | — | 4,29 |
| Sauerstoff | 29,25 | — | 12 | — | 29,11 |

Diese Analyse gibt das Atomgewicht zu 4124,00. Diese Uebereinstimmung ist also so vollkommen, wie sie erhalten werden kann.

Das Berberin kann ohne Beitzen als gelbfärbende Substanz auf Leinen, Baumwolle, Wolle und am schönsten auf Seide befestigt werden. Durch Beitzen mit Zinn wird die Farbe schöner und beständiger.

*Orlean* (*Orellin Anotto*, *Roucou*) ist ein teigiger, stark riechender Farbstoff, der unter den Samenkapseln von *Bixa Orellana* sitzt, und durch Kneten des Samens unter warmem Wasser gewonnen wird, indem sich darin der Farbstoff zu einer gelben Flüssigkeit aufschlämmt, die man durch ein Haarsieb von den Samen trennt, und dann zu einem steifen Teig abdampft, den man an der Luft, vor der Sonne geschützt, austrocknen lässt. Diese Masse, die äusserlich braun und inwendig rothgelb ist, pflegt man in Blätter einzuwickeln, wodurch sie die Form von Kuchen bekommt. Diese bestehen, nach John, aus 28 Harz mit Farbstoff, 20 gefärbten Extraktivstoff, 26 Gummi und 20 Faserstoff mit freier Säure und einem aromatischen Stoff. Der Farbstoff darin ist mit gelber Farbe, aber wenig in Wasser auflöslich. Besser löst er sich in Alkohol auf, der sich damit brandgelb färbt. Aether nimmt ihn in noch grösserer Menge auf und wird dann roth. Man erhält ihn ziemlich rein, wenn die Auflösung von Orlean in Alkohol zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Aether behandelt wird, nach dessen Abdestilliren der Farbstoff rein zurückbleibt. In diesem Zustand ist er rothbraun, schwerer als Wasser, weich, klebrig, schmilzt in der Wärme und wird in der Kälte nicht spröde. In offnem

Feuer verbrennt er mit Flamme, wie ein Harz. Man erhält diesen Farbstoff auch durch Ausziehen mit kaustischem Alkali, worin er sich mit dunkelrother Farbe auflöst, und woraus ihn Säuren mit pomeranzengelber Farbe niederschlagen. Von concentrirter Schwefelsäure wird der Orlean zuerst blau, dann grün und zuletzt violett. Mit kalter Salpetersäure übergossen, erleidet er keine Veränderung; ist aber die Quantität der Säure geringe, so nimmt das Gemische Syrupsconsistenz an und detonirt bei gelindem Erhitzen, mit Hinterlassung von Kohle. Der Orlean färbt fette und flüchtige Oele roth.

Chevreul glaubt, zufolge seiner Versuche, in dem Orlean zwei Farbstoffe annehmen zu können, einen gelben und einen im trocknen Zustande rothen. Der erstere ist in Wasser, Alkohol und auch ein wenig in Aether löslich, und färbt mit Alaun gebeitzte Seide und Wolle gelb. Der rothe Farbstoff ist in Wasser sehr wenig löslich, aber löslich mit orangerother Farbe in Alkohol und Aether. Chevreul gibt nicht an, wie er beide Farbstoffe getrennt, und ob er sie in reinem Zustand erhalten hat.

Das Orleandecoct bewirkt in einer Auflösung von Alaun und von schwefelsaurem Eisenoxydul einen pomeranzengelben Niederschlag, in einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd einen braungelben, und in Zinnchlorür einen citronengelben. Der Orlean wird in der Seiden- und Baumwollen-Färberei gebraucht, aber er gibt sehr unbeständige Farben.

*Curcuma*, die Wurzel von *Curcuma longa*, die einen gelben, in Wasser schwerlöslichen, in Alkohol in grösserer Menge auflöslichen Farbstoff enthält. Derselbe wird durch Alkali, wovon er auch in Menge aufgelöst wird, rothbraun. Hierauf gründet sich auch seine Anwendung als Reagens auf Alkali, wozu man das mit dem Decocte oder der Tinctur desselben bestrichene und gelb gewordene Papier gebraucht. Der gelbe Farbstoff löst sich in mehreren concentrirten Mineralsäuren auf; die Auflösung ist carmoisinroth und Wasser schlägt daraus den Farbstoff in gelben Flocken nieder; im verdünnten Zustande lösen ihn die Säuren nicht auf, sie machen aber seine Auflösungen blasser. Eine Auflösung des Farbstoffs in Alkohol wird nicht durch eine Auflösung von Borsäure in Alkohol verändert; verdunstet man aber das Gemische, so setzt sich eine carmoisinrothe Ver-

bindung ab. Das durch Curcumagelb gefärbte Papier wird nicht allein durch Alkalien, sondern auch durch concentrirte Mineralsäuren, durch reine Borsäure, besonders in Alkohol-Lösung, durch mehrere Metallsalze, wie z. B. die von Uran, und andere Körper braun oder bräunlichroth gefärbt. Als Reagens angewandt, kann also dieser Farbstoff leicht irre führen.

Im isolirten Zustande erhält man denselben, nach Vogel und Pelletier, durch Ausziehen der Curcuma mit siedendem Alkohol, Filtriren, Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Aether, der den reinen Farbstoff auflöst. Er ist schwerer als Wasser, schmilzt bei $+40^{\circ}$ und besitzt die bereits erwähnten Eigenschaften.

Die Curcuma wird in der Wollen- und Seiden-Färberei angewendet. In der Pharmacie, und selbst auch in der Kochkunst, dient sie zuweilen zum Färben gewisser Substanzen.

In der Färbekunst werden noch mehrere andere gelbe vegetabilische Farbstoffe angewendet, wie z. B. Färberscharte, *Serratula tinctoria*, deren Decoct die Zeuge unbeständig grüngelb färbt, womit sich aber, wenn das Zeug zuvor mit Alaun und Weinstein, oder mit Zinnauflösung und Weinstein gekocht wird, mehrere beständige und schöne Nüancen von Gelb erhalten lassen. *Genista tinctoria* gibt, mit Urin und Pottasche behandelt, ein ziemlich dauerhaftes Pomeranzengelb. Die Beeren vom *Rhamnus infectorius (Gelbbeeren, Grains d'Avignon)* geben ebenfalls ein gelbes Decoct, das mit Alaun und Weinstein auf Wolle und Baumwolle ein lebhaftes, aber sehr vergängliches Gelb gibt, und das mit Alaun, zur Extractdicke abgedampft, eine gelbe Saftfarbe liefert. Das *Visett-* oder *Fustelholz*, von dem in Ungarn wachsenden *Rhus Cotinus*, wird wie das Gelbholz behandelt, und gibt dieselbe Farbe, ist aber ärmer daran. Man bekommt ferner gelbe Farben von den Blüthen und Stengeln von *Datisca cannabina*, von der Rinde des wilden Aepfelbaums, der Hainbuchenrinde, von den Ligusterbeeren, von *Trigonella Foenugraecum*, von *Anthemis tinctoria*, von *Caltha palustris*, von *Trifolium pratense* u. a.

Gelbe Farbstoffe, die in der Färberei nicht angewendet werden, sind folgende:

*Safran* ist das Stigma von *Crocus sativus;* er enthält einen gelben Farbstoff, wovon eine geringe Menge grossen Massen von Wasser eine gelbe Farbe ertheilt, und den man *Polychroit* genannt hat. Man erhält diesen Farbstoff, wenn man Safran mit Wasser auszieht, zum Extract abdampft, und dieses mit Spiritus auszieht, der eine Substanz aufnimmt, die nach dem Abdampfen als eine honigartige, durchsichtige, rothgelbe, glänzende Masse von angenehmem Geruch und einem bitteren, piquanten Safrangeschmack zurückbleibt. In Wasser löst sie sich leicht auf, und wird nach völligem Eintrocknen in der Luft wieder feucht. Dies ist nun, was man Polychroit genannt hat. Diese Substanz besteht aber, nach Henry d. ä. aus 80 Th. Farbstoff, verbunden mit 20 Th. eines flüchtigen Oels, das sich von ersterem nicht abdestilliren lässt, wenn man ihn nicht zuvor an ein Alkali gebunden hat. Henry vermischt 1 Th. Safran mit 8 Th. einer gesättigten Auflösung von Kochsalz in Wasser und ½ Th. kaustischer Lauge, und destillirt dieses Gemische, wobei das Oel übergeht und den Farbstoff in der Flüssigkeit zurücklässt, aus der er sich durch eine Säure niederschlagen lässt. Ohne Destillation kann man den Farbstoff frei von Oel bekommen, wenn man den Safran mit Alkohol extrahirt und die Auflösung abdampft. Wasser löst dann aus dem spirituosen Extract den Farbstoff mit dem Oel auf; setzt man aber nun Alkali zu, so werden sie von einander getrennt, und der Farbstoff lässt sich durch eine Säure ausfällen. Er ist nach dem Trocknen scharlachroth. Er löst sich sehr schwer und mit gelber Farbe in Wasser. In Alkohol löst er sich leicht mit rothgelber Farbe. Auch von fetten und flüchtigen Oelen wird er aufgelöst. Die Farbe des Safrans wird im Lichte, selbst wenn seine Auflösung in einer gefüllten und verkorkten Flasche steht, gebleicht.

Der ölhaltige Farbstoff (Polychroit) gibt unter den Destillationsproducten Ammoniak, und hinterlässt eine stickstoffhaltige Kohle, deren Asche schwefelsaures und kohlensaures Kali, Chlorkalium, kohlensaure Kalkerde und Talkerde, nebst Eisenoxyd enthält, die sich wahrscheinlich als Salze im Farbstoff befanden. Schwefelsäure färbt seine Auflösung indigoblau, mit einem Stich in Lilla, Salpetersäure färbt sie grün und gibt nach ungleichem Zusatz von Wasser ver-

schiedene Nüancen. Mit Barytwasser gibt sie einen starken röthlichen, mit Kalkwasser einen schwächeren gelben Niederschlag. Beide sind in Chlorwasserstoffsäure und in Salpetersäure auflöslich. Essigsaures Bleioxyd wird davon nicht bemerkenswerth gefällt, aber das basische Salz gibt einen starken gelben, Zinnchlorür und salpetersaures Quecksilber einen röthlichen, und schwefelsaures Eisenoxydul einen dunkelbraunen Niederschlag. Der ölhaltige Farbstoff wird wenig von Aether und gar nicht von flüchtigen und fetten Oelen aufgelöst.

Der Safran wird in der Arzneikunde und in der Kochkunst, und bisweilen auch als Wasserfarbe zum Miniaturmalen gebraucht.

Das gelbe Extract des *Safflors* wird durch Auslaugen mit kaltem Wasser und Abdampfung der Flüssigkeit erhalten. Es ist hart, dunkelgelb und röthet Lackmus. In Wasser aufgelöst, geht es bald, mit dem Geruch nach Knoblauch, in saure Gährung über. Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und Citronensäure bewirken in seiner Auflösung braune oder gelbe Niederschläge, die in Alkali auflösbar sind. Von Alkali wird die Farbe rothbraun. Auch von Alaun wird sie nach 24 Stunden braun; wird aber das Gemische sogleich mit Alkali gefällt, so entsteht ein gelber Niederschlag. Von Bleizucker wird dieser Farbstoff pomeranzengelb, von Zinnchlorür gelb, von Kupfervitriol olivengrün, von salpetersaurem Silberoxyd nur sehr unbedeutend, und von Galläpfelinfusion sehr stark gefällt.

*Die gelbe Farbe der Blumen* ist noch eben so wenig untersucht, wie die rothe der rothen Blumen. Die glänzend gelben Blumen der indianischen Kresse (*Tropaeolum majus*) enthalten, nach John, einen Farbstoff, der sich leicht in Wasser und in Alkali zu einer braungelben Flüssigkeit auflöst, die von Säuren hoch kirschroth, von kohlensaurem Natron schmutzig-blaugrün gefärbt, und von mehreren Metallsalzen mit theils gelber, theils rother Farbe gefällt wird. Die Blüthen von *Narcissus pseudonarcissus* enthalten, nach Caventou, zwei gelbe Farbstoffe. Werden sie zuerst mit Aether ausgezogen, so erhält man nach dessen Abdampfung ein gelbes, halbflüssiges Harz, das in der Kälte erhärtet und nach den Blumen riecht. Es ist in Wasser und Alkohol

unauflöslich, aber sehr leicht auflöslich mit gelber Farbe und ohne Zersetzung in Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und in Alkalien. Werden die mit Aether ausgezogenen Blumenblätter dann mit Alkohol von 0,82 gekocht, so löst dieser einen andern gelben Farbstoff auf, der nach Verdampfung des Alkohols zurückbleibt; er ist in dünnen Schichten schön gelb, in's Grüne ziehend, in dickeren braun. In der Luft wird er feucht und ist in Wasser leicht löslich. Von Säuren wird er blasser und von Alkalien dunkler. Er wird, ohne Zusatz von Alkali, nicht von Alaun gefällt; gibt aber im anderen Fall, so wie auch mit Bleizucker, einen schönen gelben Niederschlag. In *Narcissus Tacetta* hat Robiquet einen gelben krystallisirenden Farbstoff gefunden. Er wird durch Ausziehen der Blumenblätter mit Aether in einem solchen Apparate, wie ich ihn in Th. VI. S. 214 beschrieben habe, erhalten. Man muss den Aether langsam einwirken lassen, damit die Austauschung mit dem frischen Saft der Blätter statt finde. Die Lösung in Aether wird anfänglich bis zu einem gewissen Grade abdestillirt, und dann freiwillig verdunsten gelassen; wobei der gelbe Farbstoff auskrystallisirt in Warzen, die mit einer Lösung von flüchtigem Oel der Blume in Aether umgeben sind, welche man abgiesst. Der gelbe Farbstoff wird auf's Neue in kochendheissem Alkohol aufgelöst, wobei ein wachsähnliches Fett in gallertartigen Klumpen zurückbleibt, die Lösung filtrirt und freiwillig verdunsten gelassen; der Farbstoff krystallisirt wieder in Warzen aus. Er besitzt eine schöne gelbe Farbe, ist geruch- und geschmacklos, und kann unverändert sublimirt werden. Sein Verhalten zu Säuren und Alkalien ist nicht untersucht worden. Robiquet hält es für wahrscheinlich, dass er ein Product der Veränderung des flüchtigen Oels auf Kosten der Luft sei.

*Lichen parietinus*, das mit gelber Farbe alte Mauern und Bretterzäune bekleidet, enthält, nach Schrader, einen in kochendem Alkohol löslichen Farbstoff, der beim Erkalten der völlig gesättigten Auflösung in glänzenden, langen, oft büschelförmig vereinigten Blättchen anschiesst. Diese lassen sich zu einer weichen Masse zusammendrücken, schmelzen leicht in der Wärme und gestehen beim Erkalten zu einer schwer pulverisirbaren Masse. Sie ist in Wasser unauflöslich,

aber in Kalilauge mit dunkelrother Farbe auflöslich. Die Auflösung in Alkohol wird nicht von Wasser gefällt. Auch in Aether ist diese Substanz auflöslich. Dieser Farbstoff ist später von Herberger untersucht worden, welcher fand, dass er theilweise unverändert sublimirt werden kann. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit carminrother Farbe auf, die Lösung wird aber bald blutroth. Was dabei ungelöst bleibt, gleicht im Ansehen einem schwarzen Harze, aber auch dieses löst sich allmälig in der Säure auf. Seine Lösung in kaustischem Kali ist anfangs carminroth, wird aber hierauf violett. Säuren scheiden ihn daraus wieder gelb aus. Kohlensaures Alkali und kaustisches Ammoniak lösen ihn mit gelber Farbe. Mit Zinnoxydul und Bleioxyd gibt er gelbe Verbindungen. Wird er lange mit Wasser gekocht, so löst sich hierin eine rothe Substanz, die krystallisirt erhalten wird. Diese ist in kaltem Wasser nicht löslich, löst sich aber auf in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Von Schwefelsäure, so wie von kaustischen und kohlensauren Alkalien wird sie mit rother Farbe aufgelöst; mit Thonerde, Bleioxyd und Zinnoxydul bildet sie unlösliche, röthliche Verbindungen. Die 3½ Procent gelben Farbstoff, welche die Flechte liefert, enthalten diesen rothen Farbstoff zu ½ Proc. vom Gewicht der Flechte.

Bebert fand in *Evernia vulpina* einen gelben Farbstoff von ganz gleichem Verhalten wie der eben erwähnte, mit dem er identisch zu sein scheint. Er hat ihn *Vulpulin* genannt. — In *Boletus hirsutus* (*Bulliard*) hat Lasteyrie einen gelben Farbstoff gefunden, welcher technisch angewandt werden kann, den er aber nicht isolirt dargestellt hat. Durch Kochen einer Unze dieses Pilzes mit 6 Pfund Wasser erhält man eine hinreichend concentrirte Farbenbrühe, um zum Färben angewandt zu werden, was vorzüglich auf Seide schön ausfällt.

Clamor Marquart hat versucht, aus dem Blattgrün und seinen, während des Vegetationsprozesses entstehenden, Modificationen die Farbe der Blumenkronen abzuleiten. Ich will hier eine kurze Darstellung seiner Angaben geben, glaube aber hinzufügen zu müssen, dass, wenn auch die Thatsachen richtig beobachtet sind, die theoretischen Schlüsse doch nicht auf solche Versuche sich gründen, dass sie als zuver-

lässig entschieden betrachtet werden können. — Alle Kronenblätter, sagt Marquart, sind anfänglich grün, so lange sie in der Knospe eingeschlossen sind. Ihr grüner Farbstoff ist das allgemeine, gewöhnliche Blattgrün (*Chlorophyll*) der Pflanzen. Dieses Blattgrün ist während der Vegetation Modificationen unterworfen, wodurch es in einen oder zwei Farbstoffe übergeht, die einzigen, welche in den Kronenblättern enthalten sind. Diese Farbstoffe sind ein blauer, welchen Marquart *Anthokyan* (von *ανϑος*, Blume, und *κυανος*, blau), und ein gelber, welchen er *Anthoxanthin* (von *ξανϑος*, gelb) nennt, die durch das Hinzukommen von Wasser, oder dessen Bestandtheile in demselben relativen Verhältniss, wie sie Wasser bilden, in einander übergehen. Roth und Violett ist blau, welches durch freie Säure geröthet wird, Schwarz oder Braun sind dieselben Farben, nur intensiver.

Das Blattgrün wird z. B. aus Gräsern erhalten, wenn sie mit 84procentigem Alkohol einige Tage lang bei einer Temperatur zwischen + 10° und 15° infundirt werden. Der Alkohol färbt sich dann schön grün, während das Gras seine Farbe verliert. Bei + 50° verdunstet, hinterlässt die Tinctur einen grünen Rückstand, woraus Aether den Farbstoff auszieht mit Hinterlassung von Extractivstoffen. Der Rückstand, welcher nach Verdunstung des Aethers bleibt, ist grün und wachsartig. Alkohol von 84 Procent löst ihn nicht mehr vollständig, färbt sich aber damit schön grün, und lässt einen veränderten, pulverförmigen, dunkel grünbraunen Rückstand. Das mit dem Blattgrün digerirte Wasser ändert die Farbe desselben in Gelb, ohne dabei viel aufzulösen. 30procentiger Spiritus löst ihn hierauf mit gelber Farbe. Mit kaustischem Kali scheint es sich anfänglich nicht zu vereinigen, sondern während der Digestion damit schwimmt es auf dessen Oberfläche im erweichten Zustand; auf Zusatz von Wasser löst es sich aber darin mit gelbgrüner Farbe und Hinterlassung einer wachsähnlichen Substanz. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit intensiv blaugrüner Farbe; giesst man auf die Säure eine Schicht von 40procentigem Alkohol, so dass sich dieser damit nicht vermischt, so färbt sich die Säure, wie auch die Spiritusschicht, indigblau. Salzsäure von 1,12 spec. Gewicht löst das Blattgrün mit einer schön grünen Farbe auf,

auf, wobei ein schmieriges Fett zurückbleibt; aus dieser grünen Lösung kann das Blattgrün durch kohlensaures Alkali ausgefällt werden, es enthält aber dann chemisch gebundene Salzsäure, wiewohl es sich zu Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen wie reines Blattgrün verhält.

Um aus den Blumenblättern die Farbstoffe, welche sie enthalten, auszuziehen, werden sie mit 85procentigem Alkohol übergossen, und damit einige Tage in einer Temperatur von + 15° bis + 25° an einem halbdunklen Ort stehen gelassen. Oft ist wasserfreier Alkohol oder Aether erforderlich, um allen Farbstoff daraus zu erhalten. Die Lösung in Alkohol ist gelb von gelben Blumen, von rothen und violetten ist sie aber oft farbenlos, wiewohl die Farbe durch Verdunstung des Alkohols wieder zum Vorschein kommt. Wird der Alkohol in gelinder Wärme abgedunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt, so erhält man ein Harz ungelöst, welches von den gelben Blumen Farbstoff enthält; der Farbstoff der blauen und rothen Blumen wird dagegen von Wasser aufgelöst, und hinterbleibt nach dessen Verdunstung als ein gefärbtes Extract. Die gelben Blumen lassen ein gelbes Harz und ein beinahe farbenloses Extract zurück. Das *Anthokyan* ist eine blaue, violette oder rothe extractähnliche Substanz, die sich in Wasser und 50 bis 60procentigem Alkohol auflöst, aber unlöslich ist in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. In Wasser aufgelöst verliert es leicht seine Farbe, wiewohl es sie in trockner Gestalt behält. Durch verschiedene Säuren erhält es verschiedene Nüancen von Roth, und wird reducirt und farblos, wenn Zink in seine Lösung in Salzsäure gestellt wird; nach Entfernung des Zinks bekommt es aber an der Luft seine Farbe wieder. Von Basen wird es grün, selbst durch Bleizucker wird es grün gefällt, wobei sich das Bleioxyd damit verbindet. Das *Anthoxanthin* wird als damit identisch betrachtet, wiewohl es von einigen Blumen harzartig ist, und sich nur in Alkohol, aber nicht in Wasser löst; von anderen Blumen ist es im Wasser löslich und im wasserfreien Alkohol nur wenig löslich. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit indigblauer Farbe aufgelöst, woraus Marquart schliesst, dass es durch Verlust von Wasserstoff und Sauerstoff, die in Gestalt von Wasser von der Schwefelsäure

aufgenommen werden, in Chlorophyll verwandelt werde, gleichwie er an einer anderen Stelle angibt, dass das Chlorophyll durch Verlust von Wasser zu Anthokyan werde.

*Gelbe Farbe der Blätter im Herbst.* Es ist eine sehr gewöhnliche Erscheinung, dass das grüne Laub der Bäume vor dem Abfallen, nach einem oder mehreren Nachtfrösten, eine reine und schöne citronengelbe Farbe annimmt. Eine besondere Neigung dazu haben *Betula alba, Pyrus communis, P. Malus, Ulmus campestris, Fraxinus excelsior*, u. s. w. Das Laub der *Betula Alnus* wird dagegen selten gelb, sondern fällt grün ab. Das Laub der Eiche wird nicht gelb, sondern braun. Dieselbe braune Farbe erhält später das gelb gewordene Laub, wenn es nach dem Abfallen getrocknet wird. — Ueber die gelbe Farbe des Laubes sind verschiedene Versuche angestellt worden. Macaire Prinsep hat das Resultat mehrerer Versuche über die Herbstfarben des Laubes mitgetheilt, woraus hervorgeht, dass das Laub im Herbst aufhöre, Sauerstoffgas zu entwickeln, dafür aber aus der Luft Sauerstoffgas einsauge, wodurch sich darin eine Säure ausbilde, die das Laub zuerst gelb und hierauf roth färbe, und dass diese Säure durch Alkali weggenommen werden könne, so dass das Laub seine grüne Farbe wieder erhalte. Er betrachtet diese Farben, gleichwie Clamor Marquart, als Modificationen eines und desselben Farbstoffs, welchen er *Chromule* nennt; er sagt davon, dass er die Ursache der gewöhnlichen, gelben oder rothen Farbe der Blumenblätter (*Petala*) sei. Diese Resultate sind jedoch ganz unrichtig. Ein gelb gewordenes Laub wird durch kein Reactionsmittel wieder grün. Das roth gewordene Laub wird aber durch Alkali wieder grün, weil der rothe Farbstoff desselben mit Alkali grüne Verbindungen bildet. Leopold Gmelin machte zuerst darauf aufmerksam, dass Macaire Prinsep's Versuche schwerlich zu richtigen Resultaten geführt haben könnten. Hierdurch veranlasst, habe ich einige Versuche über die Farbe des durch den Einfluss der Herbstkälte veränderten Laubes angestellt. Zu meinen hauptsächlicheren Versuchen diente das rein citronengelbe Laub von *Pyrus communis*, welches im frischen und eben abgepflückten Zustand in eine Flasche gepackt, darin mit Alkohol von 0,833 ganz bedeckt, und 48 Stunden lang damit in Berührung gelassen wurde.

Der Alkohol färbte sich gelb, das Laub aber war auch noch gelb, wiewohl blasser, als vorher. Wurde der Alkohol klar abgegossen und die Flasche eine kleine Weile umgekehrt hingestellt, so färbte sich das Laub überall da, wo es von der Luft berührt wurde, braun, wogegen aber die Seiten der Blätter, womit diese am Glase lagen, ihre gelbe Farbe behielten. Wiederholt aufgegossener Alkohol färbte sich jedesmal gelb, und wurde das Laub am Ende mit Alkohol gekocht, so färbte sich dieser zwar noch etwas gelblich, gelatinirte aber während des Erkaltens *).

Die kalten Infusionen wurden bis auf $\frac{1}{8}$ abdestillirt, worauf sich hieraus während des Erkaltens eine körnige Substanz absetzte, die einer Art von Krystallisation ähnlich war. Nach Abscheidung dieser Substanz wurde die Destillation fortgesetzt, bis nur das Wasser von der natürlichen Feuchtigkeit der Blätter übrig war. Auf dieser braungelben Flüssigkeit schwamm nun eine gelbe, weiche, schmierige Substanz, welche, gleichwie die Körner, den gelben Farbstoff des Laubes enthalten, und die Körner schienen dasselbe gelbe, schmierige Fett zu sein, wie das zuletzt erhaltene. Die Körner zeigten unter dem Mikroscop kein Zeichen von Krystallisation, und sie konnten mit den Fingern zu einem gelben, schmierigen Fett ausgestrichen werden. Dieses Fett ist mit einer kleinen Menge fetten Oels, welches ich zwar erkennen, aber nicht sicher abscheiden konnte, und mit einer andern fetten Substanz vermischt. Durch Digestion mit schwacher kaustischer Kalilauge kann es grösstentheils von dem ersteren befreit werden, wodurch nämlich das Oel verseift, und

*) Die Ursache ist ein, dem untersuchten Laube wahrscheinlich eigenthümliches Fett, welches nach dem Auswaschen mit kaltem Spiritus und neuen Auflösungen und Waschungen farblos erhalten wird. Es besitzt folgende Eigenschaften: Es ist trocken milchweiss, und bildet kreideähnliche Klumpen; beim Zusammendrücken fühlt es sich weich an, ist geruch- und geschmacklos. Es schmilzt, ohne zähe zu werden, bei + 75°, wird beim Erkalten wieder starr und trübe, löst sich nicht im Wasser und bedarf 425 Theile kalten Alkohols zur Auflösung. Eine in der Siedhitze gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer, wie Kleister durchscheinenden Gallerte. Von kaltem Aether wird es zwar wenig, aber mehr als von Alkohol aufgelöst. In kaustischem Kali ist es unlöslich. Es geht bei der trockenen Destillation, wenn dabei die Luft abgeschlossen ist, unverändert über.

nur wenig von dem gelben Fett aufgelöst wird; aus der Lauge werden die gelblichen fetten Säuren durch Salzsäure gefällt, die man dann in sehr verdünntem kaustischem Ammoniak, z. B. 5 bis 6 Tropfen flüssigen Ammoniaks mit einer Unze Wassers, daraus ausziehen kann, so dass sie hierauf farbenlos wieder gefällt werden können. Von dem letzteren oder festen Fett kann es durch Auflösen in kaltem Alkohol befreit werden, worin es nämlich ungelöst zurückbleibt. Von diesen beiden Fetten habe ich es jedoch nicht absolut frei erhalten können. So wie ich es erhielt, bildet es ein schmieriges gelbes Fett, welches leicht schmelzbar ist, und schon bei + 42° flüssig wird, worauf es wieder erstarrt, und durchscheinend dunkelgelb wurde. Unzersetzt kann es nicht verflüchtigt werden, gibt aber bei der trockenen Destillation ein etwas bräunliches Fett, welches in Alkohol schwer löslich ist und lässt Kohle zurück. Von Wasser wird es nicht aufgelöst; übergiesst man es aber in geschmolzenem Zustande mit warmem Wasser, so wird es durchscheinend, etwas aufgebläht und blasser gelb, gleich als nähme es chemisch gebundenes Wasser auf. Uebergiesst man es mit Wasser und setzt es damit lange der Luft und dem Tageslichte aus, so wird es vollkommen gebleicht, und in ein in Alkohol schwer lösliches Fett verwandelt, welches aus einer in der Siedhitze gesättigten Lösung in Alkohol in leichten weissen Flocken wieder niederfällt. Das gelbe Fett wird von Alkohol, wiewohl nicht in grosser Menge, aufgelöst. In dieser Lösung wird es in der Zeit, worin es mit Wasser gebleicht wird, nicht sichtbar gebleicht. Die Lösung in Alkohol wird durch Wasser so gefällt, dass eine blassgelbe Milch entsteht, die sich schwierig klärt, und ihr Ansehen auch nach der Abdunstung des Alkohols behält. Aus der Lösung in Alkohol setzt es sich während der freiwilligen Verdunstung als eine körnige, krystallinische Masse ab. Von Aether wird es in grosser Menge aufgelöst und hinterbleibt nach dessen Verdunstung durchscheinend gelb. In Berührung mit concentrirter Schwefelsäure wird es braun und zum geringen Theil darin aufgelöst, aber verändert zu einer braungelben Flüssigkeit, die durch Wasser grauweiss gefällt wird. Von kaustischem Kali wird es nur in sehr geringer Menge aufgelöst und in dieser Lösung gebleicht, wenn diese einige

Zeit dem Einfluss der Luft und des Lichts ausgesetzt wird. Aus der Lösung in Kali wird es durch Säuren in blassgelben Flocken gefällt, die, gehörig ausgewaschen, das Lackmus nicht röthen. Es wird wenig oder nicht von kohlensaurem Alkali aufgelöst, so wie auch nicht von kaustischem Ammoniak, welches sich jedoch damit gelb färbt.

Dieser gelbe Farbstoff ist also ein eigenthümliches Fett, ein Mittelding zwischen fettem Oel und Harz, welches mit Beibehaltung seiner Eigenschaft, in Alkohol schwer löslich, schmierig und fettig zu sein, ausgebleicht werden kann. Wir können es Blattgelb (*Xanthophyll*, von ξανθὸς, gelb, und φύλλον, Laub) nennen. Man hat allen Grund zu vermuthen, dass beim Verschwinden der grünen Farbe und Verwandlung dieser in Gelb, das Blattgelb durch eine von der Kälte bewirkte Veränderung der Organisation des Blatts, und dadurch veranlassten veränderten organischen Prozess, aus dem Blattgrün hervor gebracht werde; vergeblich habe ich es aber versucht, das Blattgrün aus Blattgelb wieder hervor zu bringen, so wie es mir auch nicht glücken wollte, das Blattgrün in Blattgelb zu verwandeln. Die braune Farbe des Laubes hat mit der gelben keine Gemeinschaft. Sie wird darin von einem anfangs farblosen Extract hervorgebracht, welches nach erfolgter Desorganisation der Epidermis des Laubes, durch Einwirkung des Sauerstoffes braun wird, wobei der gebildete Absatz der Pflanzenfaser des Laubskeletts eine braune Farbe ertheilt, die daraus selbst nicht durch Digestion mit schwacher Kalilauge angezogen, oder durch anhaltende Behandlung mit Schwefelwasserstoff nicht zerstört werden kann.

## 3) Grüne Pflanzenfarben.

Mit dem grossen Reichthum von Grün, den die Natur in die Epidermis der Blätter und Stängel der Pflanzen niederlegte, hat sie gleichsam ihren Vorrath an Grün erschöpft. Es findet sich in den Pflanzen keine einzige grüne Farbe von gleicher Beschaffenheit mit den vorhergehenden, und die Färbekunst muss daher immer aus gelben und blauen die in derselben angewendeten grünen Pflanzenfarben zusammensetzen, oder zu der Einwirkung von Reagentien ihre Zuflucht

nehmen. — Das Grün in den Blättern habe ich schon beschrieben. Es ist gewöhnlich ein grünes, wachsartiges, bisweilen mehr harziges Fett, aber immer in Wasser unauflöslich.

Als grüne Saftfarbe wendet man in der Malerei, unter dem Namen Saftgrün, den ausgepressten Saft aus den Beeren von *Rhamnus infectoria* an, der mit etwas Alaun vermischt und zum Extract abgedampft wird. Alkalien färben ihn gelb, und Säuren röthen ihn, aber durch zugesetzte kohlensaure Kalkerde lässt sich die grüne Farbe wieder herstellen.

Ungebrannter Kaffee enthält ebenfalls einen grünen Farbstoff, auf den ich bei der Zusammensetzung des Kaffees zurückkommen werde.

In Holz, das im Walde fault, entwickelt sich bisweilen eine grüne Farbe, die das Holz stellenweise ganz dunkelgrün macht. Diese Farbe löst sich durch Maceration mit verdünntem Ammoniak auf, und kann daraus durch eine Säure gefällt werden. Nach dem Auswaschen und Trocknen bildet sie ein dunkelgrünes Pulver, das sich durch Luft und Licht nicht verändert. Es schmilzt nicht, riecht beim Erhitzen schwach nach Vanille, verkohlt leicht und verbrennt schwer. In kaltem Wasser ist dieser Farbstoff unauflöslich, kochendes färbt sich damit blassgrün, und lässt beim Erkalten das Aufgelöste wieder fallen. In Alkohol, der sich damit hell smaragdgrün färbt, ist er schwerlöslich; in Aether ist er unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure (nicht verdünnte) löst ihn zu einer olivengrünen Flüssigkeit auf, woraus er durch Wasser als ein feines smaragdgrünes Pulver gefällt wird. Er wird mit derselben Farbe sowohl in concentrirter, als in verdünnter Salpetersäure aufgelöst, die ihn beim Abdampfen unverändert zurücklässt. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure greift ihn nicht bedeutend an. Er verbindet sich mit Salzbasen und giebt mit den Alkalien auflösliche Verbindungen. Eine Auflösung desselben in Ammoniak giebt nach dem Abdampfen bis zur Trockne einen glänzenden, dunkelgrünen, durchsichtigen Firniss, der mit Kali Ammoniak entwickelt und in Wasser wieder auflöslich ist. Er wird von Baryt-, Kalk- und Strontianwasser, sowie von ihren Salzen, zu unauflöslichen gelbgrünen Verbindungen gefällt.

## 4) Blaue Pflanzenfarben.

Dieselben kommen meist in Blumenblättern und Früchten, bisweilen auch in der Pflanze selbst, wie im Rothkohl und Blaukohl, und in der Wurzel, wie in den rothen Rüben, vor. — Der allgemeine Charakter der blauen Pflanzenfarben ist, dass sie die Farbe sowohl durch Säuren, als durch Alkalien verändern, so dass sie von ersteren roth, und von letzteren grün oder gelb werden. Bei einigen ist es der Fall, dass die kohlensauren Alkalien damit Grün, und die kaustischen Gelb geben, welche Farben aber durch den Zusatz einer Säure wieder verschwinden, wobei eine durch Alkali gelb gewordene Flüssigkeit, durch allmäligen Zusatz einer Säure, wieder grün (aus Gelb und Blau), bei der Neutralisation blau, bei Zusatz von mehr Säure violett (aus Roth und Blau) und zuletzt roth wird; Alkali bringt diese Farbenveränderung in umgekehrter Ordnung hervor. Diess glückt nach Schübler, z. B. mit den Tincturen der Blumen von *Linum usitatissimum*, *Delphinium Ajacis*, *Haemerocallis coerulea*. Es ist dabei interessant, jedoch ganz natürlich, dass der Uebergang die Ordnung der Regenbogenfarben befolgt. Einige dieser blauen Blumenfarben, die zuerst durch eine Säure geröthet, und hernach mit Alkali im Ueberschuss versetzt worden, werden davon nicht so gelb, als vor der Vermischung mit Säure. Einige bleiben dann bei blaugrün und grün. Der ausgepresste Saft von Veilchen, um aufbewahrt werden zu können, mit so viel Zucker vermischt, dass er in einen blauen Syrup, Veilchensyrup, verwandelt wird, wurde vormals von den Chemikern als Reactionsmittel auf Säuren und Alkalien benutzt. Ein ähnliches Reagens ist unter andern der Saft von *Aquilegia vulgaris*, der Saft von Rothkohl, den man entweder mit Zucker zum Syrup macht, oder im luftleeren Raum zur Trockne verdunstet, und in trocknem Zustand, oder in Alkohol aufgelöst, aufbewahrt. Es ist der Rothkohlsaft, mit dem man das gewöhnliche Taschenspielerkunststück, aus ein und derselben Flasche rothe, blaue grüne und farblose Flüssigkeit zu giessen, macht, indem man das Glas vorher entweder mit einer Säure, reinem Wasser, Alkali oder unterchlorigsaurem Kali, wodurch die Farbe zerstört wird, ausgespühlt hat, oder indem man beim Ausgies-

sen die Flüssigkeit gegen eine Fingerspitze laufen lässt, auf der man das Reactionsmittel angebracht hat.

Viele blaue Blumen haben die Eigenschaft, beim Trocknen auszubleichen, wie z. B. die blauen Kornblumen (*Centaurea Cyanus*), und zum Leidwesen für die Pflanzensammler ist dies mit den meisten derselben der Fall. Andere, wie z. B. die Rittersporn (*Delphinium Consolida*), behalten die blaue Farbe unverändert.

*Lackmus* ist ein blauer Farbstoff, der von sehr Vielen zu den rothen Pflanzenfarben gerechnet wird. Es wird am gewöhnlichsten aus *Lichen Roccella* mit Urin, Kalk und Pottasche, ungefähr wie Orseille, gewonnen, und kommt im Handel in Gestalt kleiner Würfel von mehr oder weniger schöner blauer Farbe vor. Dass das Lackmus, sowie auch das Flechtenroth, dem Erythrin seine Enstehung verdankt, ist nicht zu bezweifeln. Aber man weiss bis jetzt noch nicht, auf welcher Reaction seine Bildung beruht. Alles was man darüber weiss, besteht darin, dass die Orseille mit dem Alter dunkler wird, und dann fast eine ebenso reine blaue Farbe darbietet, wie das Lackmus. Hierbei erleidet der Farbstoff eine wesentliche Veränderung, denn während das Flechtenroth in Wasser unlöslich ist, löst sich das Lackmus blau darin auf. Dasselbe soll auch von *Croton tinctorium* erhalten werden, in dessen Saft leinene Lappen getaucht und darauf in ammoniakhaltige Dünste aus gefaultem Urin gehalten werden, bis sie blau geworden sind. Diese Lappen werden Tournesollappen oder Bezetten genannt.

Die Lackmusfarbe ist in Wasser und Alkohol auflöslich. Der eigentliche Farbstoff ist noch niemals abgeschieden und in isolirter Form untersucht worden, sondern gewöhnlich nur in Verbindung mit den fremden Stoffen, die von Wasser oder Alkohol zugleich aus dem Lackmus ausgezogen werden. Die Lackmusinfusion ist in Masse purpurfarben, in verdünntem Zustande rein blau und bei Feuerlicht roth. Säuren ändern ihre Farbe in Roth um, und Alkalien machen sie wieder blau, ohne von einem Ueberschuss von Alkalien grün zu werden. Dadurch unterscheidet sich dieser Farbstoff von den vorhergenannten, und deshalb glaubte man ihn eigentlich für eine rothe Farbe halten zu müssen, die durch Beimischung von Alkali blau geworden wäre. Es lässt sich jedoch

durch einen ganz einfachen Versuch beweisen, dass dem nicht so ist. Setzt man zu einer gesättigten Infusion von Lackmus Schwefelsäure, bis die Farbe roth wird, und sättigt dann den Ueberschuss von Säure mit kohlensaurer Kalkerde oder kohlensaurem Bleioxyd, so wird die Flüssigkeit zwar nicht rein blau, aber doch dunkel violett, und hier kann doch das kohlensaure Salz nicht anders wirken, als dass es die Säure wegnimmt. Chevreul giebt an, dass der Lackmusfarbstoff durch eine mit demselben verbundene, bis jetzt noch unbekannte Säure roth sei; denn wenn die Lackmusinfusion mit Chlorbarium vermischt werde, so entstehe ein blauer Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Behandeln mit einer geringeren Menge von Schwefelsäure, als zur Sättigung des ganzen Baryterdegehaltes nöthig ist, eine rothe saure Flüssigkeit gebe, die keine Schwefelsäure enthalte.

Das Lackmus wird von den schwächsten Säuren, selbst von Schwefelwasserstoff, geröthet, welches letztere dasselbe nach einigen Tagen in einem verschlossenen Gefässe bleicht; aber in der Luft oder durch Kochen erscheint die Farbe wieder. Es wird von schwefliger Säure und von unterschwefligsauren Salzen gebleicht, aber durch höhere Oxydation der letzteren wird die Farbe roth.. Diese Veränderungen rühren von einer wirklichen Desoxydation des Farbstoffs her; durch Oxydation kann die Farbe wieder hergestellt werden. Nach Desfosses besitzen selbst die Eisenoxydulsalze dieselbe Wirkung. Dieser Chemiker giebt an, dass, wenn man Lackmusinfusion mit einer kleinen Menge schwefelsauren Eisenoxyduls mischt, und dann ein wenig flüssiges Ammoniak zufügt, die Flüssigkeit nach erfolgter Klärung farbenlos sei. Wendet man aber zuviel von dem schwefelsauren Eisenoxydul an, so fällt der gebleichte Farbstoff mit dem Eisenoxydul nieder, wenn der Flüssigkeit Ammoniak zugefügt wird. Vertheilt man dann diesen Niederschlag, nachdem man ihn ausgewaschen hat, in Wasser und zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff, so bildet sich Schwefeleisen, aber der gebleichte Farbstoff löst sich nicht eher auf, als bis man das Schwefeleisen mit Ammoniak digeriren lässt. Beim Verdunsten der ammoniakalischen Flüssigkeit bleibt der Farbstoff zurück. In diesem Zustande ist er in Wasser, aber nicht in concentrirtem Alkohol, auflöslich. Ob der so

erhaltene Farbstoff rein sei, oder ob er Ammoniak gebunden enthalte, oder ob er fremde, mit dem Eisenoxyd gleichzeitig gefällte Substanzen eingemischt enthalte, ist noch unbekannt. Beim Verbrennen verbreitet er einen Geruch nach verbrannten Federn, und beim Behandeln mit Salpetersäure wird er in Oxalsäure verwandelt. Peretti führt an, dass wenn man eine gesättigte Lösung von Lackmus in Alkohol mit Schwefelsäure behandele, bis die rothe Farbe nicht mehr an Intensität zunehme, sich ein Niederschlag von schwefelsaurem Kali erzeuge, und die rothe Flüssigkeit beim Verdunsten einen rothen pulverisirbaren Rückstand hinterlasse, den Peretti als eine besondere Säure betrachtet, dessen Verbindung mit Kali blau sei, und den Farbstoff des Lackmus ausmache. Aether löst diesen Körper auf, und lässt ihn beim Verdunsten in carmoisinrothen Körnern zurück. Diese verschiedenen Angaben zeigen hinreichend, dass die chemische Natur dieses Farbstoffs noch nicht genau bekannt ist.

Das Lackmus wird von den Chemikern als das beste und empfindlichste Reactionsmittel auf Säuren und Alkalien gebraucht. Zur Entdeckung von Säuren bestreicht man Papier mit einer gesättigten blauen Infusion, so dass es rein blau wird, und zur Entdeckung von Alkalien bestreicht man das Papier mit einer durch Säuren gerötheten Infusion. Um solches Papier so empfindlich wie möglich zu bekommen, setzt man zu der Auflösung von Lackmus in Wasser verdünnte Chlorwasserstoffsäure in kleinen Portionen, bis dass die Flüssigkeit ins Rothe zu ziehen anfängt. Hat man zu viel Säure zugesetzt, so mischt man noch mehr Infusion zu. Hierdurch wird das freie Alkali in der Infusion gesättigt, und der geringste Zusatz der schwächsten Säure kann dann frei auf den über das Papier ausgebreiteten Farbstoff wirken. Das rothe Papier wird mit derselben durch Salzsäure neutralisirten Infusion gemacht, indem man einige Tropfen Essigsäure zusetzt, so dass sie sichtbar roth wird, aber doch noch einen Stich in's Blaue behalten hat. Wird es mit einer stärkeren Säure geröthet, so wird es nicht empfindlich genug. Das Lackmus wird auch beim Waschen gebraucht, um dem Leinenzeug einen Stich in's Blaue zu geben, damit der Stich in's Gelbliche verschwindet, den dasselbe durch längeres Aufbewahren gewöhnlich annimmt.

*Indigo* (*Pigmentum indicum*) wird eine im Handel vorkommende blaue Pflanzenfarbe genannt, die in ihren Eigenschaften nicht allein von den übrigen Pflanzenfarben, sondern auch von den Pflanzenstoffen im Allgemeinen abweicht. Sie findet sich in dem Blattgewebe mehrerer Pflanzen, worin sie in einem eigenen Zustand enthalten ist, ganz verschieden von dem, worin sie den blauen Farbstoff ausmacht. Der Indigo wird vorzüglich aus dem Geschlecht *Indigofera* gewonnen, und dazu mehrere Species, wie: *tinctoria, Anil, disperma, argentea, coerulea, pseudotinctoria* und *hirsuta*, angewendet; er wird ferner erhalten aus *Nerium tinctorium* (später *Wrightia tinctoria* genannt), und in kleinerer Quantität aus *Isatis tinctoria* (Waid) und *lusitanica*, aus *Marsdenia tinctoria, Asclepias tingens, Polygonum tinctorium* und *chinense, Galega tinctoria, Spilanthus tinctoria, Amorpha fruticosa* und wahrscheinlich aus noch mehreren.

Aus der Indigofera wird der Indigo auf folgende Art gewonnen: Die in der Blüthe stehende Pflanze, die in dieser Zeit am reichsten an Farbstoff ist, wird mit der Sense geschnitten und, frisch oder getrocknet, in ein grosses Gefäss gebracht, worin sie mit Wasser übergossen und durch darauf gelegte Gewichte unter demselben gehalten wird. In dieser Masse entsteht nun bald eine Gährung, es entwickelt sich Kohlensäuregas und Wasserstoffgas, während dessen das Wasser gelb wird; aber der auf der Oberfläche gebildete Schaum wird bald violett. Bei diesem Gährungsprozess löst sich in der Flüssigkeit ein Stoff auf, der sich in Berührung mit der Luft oxydirt, blau wird und sich niederschlägt. Diese sich niederschlagende Substanz ist Indigo. Man glaubte lange, zu seiner Entstehung sei Gährung nothwendig. Chevreul aber zeigte, dass er aus dem Waid schon durch warmes, luftfreies Wasser ausgezogen werden könne, und dass die gelbe Flüssigkeit hernach unter Aufsaugung von Sauerstoffgas blau werde und Indigo absetze. Die gelbe, sich in Berührung mit der gährenden Pflanze bildende, Flüssigkeit wird in ein anderes Gefäss abgegossen und dann fleissig umgerührt, so dass alle Theile derselben mit der Luft in Berührung kommen. Sie wird dabei blau und trübe, und der Indigo wird nachher auf einen Seiheapparat von Wolle ge-

nommen, ausgewaschen und getrocknet. Nicht selten wird auch Kalkwasser zugesetzt, um die Ausfällung des Indigo's zu beschleunigen. Wird es nicht zugemischt, so wird die Flüssigkeit blaugrün, braucht längere Zeit, um klar zu werden, und der Indigo geht leicht durch das Seihtuch, aber der so erhaltene ist dann viel reiner und schöner. Das Kalkwasser schlägt eine Substanz nieder, mit welcher die Kalkerde eine schwerlösliche Verbindung bildet, die sich, bei ihrer Coagulirung, in den neugebildeten blauen Farbstoff befestigt. Aus Nerium wird der Indigo dadurch erhalten, dass die Blätter mit Wasser digerirt werden, das zuvor aufgekocht war und dann bis + 45° bis 50° erkaltet ist, wodurch sich eine gelbe Auflösung bildet, die dann auf dieselbe Art, wie von der Indigofera, behandelt wird. Man gibt an, dass man auch bei der Indigofera sich mit Vortheil des warmen Wassers, statt der zu nichts dienenden Gährung, die eine längere Zeit erfordert, zum Ausziehen des Indigo's zu bedienen angefangen habe. Aus Waid kann der Indigo auf gleiche Weise erhalten werden, er gibt aber nur 1/30 so viel, als die Indigofera. Der Waid wird deshalb meist nur von den Färbern als Zusatz bei der Bereitung derjenigen Indigo-Auflösung angewendet, die Waid-Küpe genannt wird, wobei er zugleich als Gährungsmittel dient und zur Vermehrung der Farbe beiträgt.

Der Indigo wird meistens in Ostindien aus der Indigofera und Nerium bereitet. Der beste wird indessen in Amerika in der Gegend von Guatimala gewonnen. Daselbst wendet man meist die Indigofera argentea an, und hat ausserdem mehrere andere, von Ostindien eingeführte Species anzubauen angefangen. Die Menge des Indigo's ist bei derselben Species nach der verschiedenen Beschaffenheit des Bodens, nach verschieden günstiger Witterung und besonders nach dem Klima verschieden. Der Waid gibt z. B. in Schweden kaum Spuren von Indigo, während er dagegen im südlichen Europa nicht ganz ohne Erfolg zur Indigo-Gewinnung angewendet worden ist.

Der Indigo kommt im Handel in Form von grösseren und kleineren, cubischen Kuchen vor, die häufig in kleinere Stücke zerschlagen werden; er hat eine dunkelblaue, in die schwarze übergehende Farbe und einen matten, erdigen Bruch,

der aber beim Reiben mit einem harten Körper einen glänzenden kupferrothen Strich gibt. Je mehr Metallglanz dieser Strich zeigt und je ähnlicher er metallischem Kupfer ist, um so reiner und besser ist der Indigo. Der eigentliche blaue Farbstoff beträgt nur sehr selten die Hälfte vom Gewicht des Indigo's, oft aber viel weniger. Das Uebrige besteht theils in fremden Einmengungen aus der Pflanze selbst, theils aus absichtlichen Verfälschungen, wie Sand, Ziegelmehl u. dergl., seltener aus Stärke. Je geringer das spec. Gewicht der Indigostücke ist, für um so besser kann man sie halten, weil sie dann weniger solche absichtliche Verfälschungen enthalten. Der beste Indigo, der *Guatimala flora* genannt wird, ist schön dunkelblau, wie Berlinerblau, und so leicht, dass die Stücke auf Wasser schwimmen, was indessen nur eine Folge ihrer Porosität ist. Bisweilen findet man auswendig auf dem Indigo weisse Flecken, die Schimmel sind, der dadurch entstand, dass der Indigo in noch nicht völlig trocknem Zustand zum Versenden verpackt wurde.

Schon Bergman zeigte, dass der Indigo eine gemengte Masse sei, und schrieb vor, er müsse, um rein erhalten zu werden, mit Wasser, Säuren und Alkohol ausgelaugt werden, worauf zuletzt nur 47 Procent übrig bleiben, die ein reinerer Farbstoff seien. Er fand, dass Wasser 0,12 Extractivstoff, Alkohol 0,06 Harz, Essigsäure 0,22 Kalkerde, und Salzsäure 0,13 Eisenoxyd ausziehe. Chevreul fand, mit Bergman, dass Wasser 0,12 ausziehe, die aus Extractivstoff, Gummi und einer eigenen grünen Substanz bestehen, die bei der Destillation Ammoniak gibt, und also Stickstoff enthält. Alkohol dagegen zog im Kochen 0,30 aus, bestehend aus einem rothen harzartigen Stoff, nebst einer geringen Menge der grünen Substanz und etwas Indigo. Aus dem Rückstand löste Chlorwasserstoffsäure 0,02 kohlensaure Kalkerde, 0,02 Thonerde und Eisenoxyd, und 0,06 einer Substanz auf, von der Chevreul annahm, sie sei durch Einwirkung der Säure auf einen Rückstand von rothem Harz gebildet worden. Die übrigbleibenden 0,48 hinterliessen nach dem Verbrennen 0,03 vom Gewicht des Indigo's Kieselmehl, weshalb also das Gewicht des Farbstoffs nur 0,45 betrug. In dem, was das Wasser aufgelöst hatte, fanden sich Salze von Kali, Kalkerde und Talkerde, zum Theil mit Phosphorsäure verbunden.

Bei einer Untersuchung, die ich angestellt habe, um die näheren Bestandtheile des Indigo's, so wie er im Handel vorkommt, kennen zu lernen, habe ich darin vier besondere Stoffe von characteristischen Eigenschaften aufgefunden, und wahrscheinlich enthält er noch einige andere, jedoch in geringerer Menge. Diese Stoffe sind: 1) ein eigenthümlicher Stoff, der in seinem Verhalten am meisten dem Pflanzenleim gleicht; 2) ein brauner Stoff, den ich Indigbraun nennen will; 3) ein rother Stoff, den ich Indigroth nenne (Bergman's und Chevreul's rothes Harz); und 4) der eigentliche blaue Farbstoff, das Indigblau. Von diesen sind die drei ersten nicht ganz unlöslich in Wasser, und wenn man also Indigo mit Wasser bei + 60° C. digerirt, erhält man eine gelbgrüne Flüssigkeit, welche beim Verdunsten einen sehr geringen Rückstand hinterlässt; aber man kann den Indigo mit einer ungemein grossen Menge Wassers auslaugen, ohne dass dieses aufhört gefärbt zu werden. Der grüne Stoff, den Chevreul in einer Indigart, aber nicht in andern Arten, angetroffen hat, scheint sich im Wasser nur durch Gegenwart einer Portion Ammoniak gelöst zu haben, das sich vermuthlich durch eine anfangende Fäulniss des Indigo's während des Trocknens gebildet hatte. In dem Indigo, wie er gewöhnlich im Handel vorkommt, habe ich nicht eine Spur von Ammoniak gefunden.

1) Der *Indigleim* wird erhalten, wenn man fein geriebenen Indigo mit einer durch Wasser verdünnten Säure, z. B. mit Schwefelsäure, Salzsäure oder Essigsäure, digerirt, welche zugleich einige Kalk- und Talksalze auszieht. Das Ungelöste wird ein Paar Mal mit Wasser ausgekocht. Man erhält eine brandgelbe Auflösung, und gewöhnlich wird der meiste Indigleim durch das Waschwasser ausgezogen, da er sich weniger löst, wenn das Wasser sehr sauer ist. Hat man Schwefelsäure angewandt, so erhält man den Indigleim am besten rein, wenn man die Säure mit gepulvertem Marmor sättigt und die Lösung, nach der Filtration, zur Trockne abdunstet. Alkohol zieht dann den Indigleim aus, welcher, nach Verdunstung des Alkohols, in Gestalt eines gelben oder gelbbraunen, durchsichtigen, glänzenden Firnisses zurückbleibt. Er löst sich leicht in Wasser und schmeckt dem Fleischextracte nicht unähnlich. Auf einem Platinbleche er-

hitzt, schmilzt er, brennt mit Flamme und hinterlässt allmälig eine weisse Asche. Bei der Destillation gibt er unter Aufschwellen ein braunes Oel, dem Hirschhornöl ähnlich, und ein stark ammoniakalisches Wasser. Aufgelöst in Wasser, wird er durch dieselben Reagentien gefällt, welche den Pflanzenleim fällen, nämlich durch Gerbsäure, durch Quecksilberchlorid, durch Cyaneisenkalium, durch essigsaures Bleioxyd und durch schwefelsaures Eisenoxyd. Diese Niederschläge sind weiss oder weissgelb. Das Quecksilberchlorid bewirkt indessen keinen Niederschlag, wenn die Flüssigkeit sauer ist; auch hindert ein Ueberschuss von Säure theilweise die Fällung durch Gerbsäure; dagegen gibt aber das Cyaneisenkalium nur dann einen Niederschlag, wenn man freie Säure hinzusetzt. Er vereinigt sich leicht mit Säuren und mit Alkalien. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn auf, ohne geschwärzt zu werden. Salpetersäure färbt ihn gelb, und bei stärkerer Einwirkung erzeugt sich ein gelbes talgiges Fett, nebst Oxalsäure und vielleicht Aepfelsäure. Dieser Stoff gleicht also am meisten dem Pflanzenleime, unterscheidet sich aber von diesem durch seine Löslichkeit in Wasser und durch den Mangel an Klebrigkeit. Vom Pflanzeneiweiss unterscheidet er sich durch seine Löslichkeit in Alkohol, und dadurch, dass er beim Sieden nicht gerinnt. — Wenn man Indigo mit Salzsäure auszieht, die Lösung mit kohlensaurem Kalk sättigt und abdunstet, so lässt sie bei Wiederauflösung in Alkohol nur eine geringe Spur von Salzen ungelöst zurück. Wenn man die Lösung in Salzsäure mit kohlensaurem Bleioxyd sättigt, zur Trockne verdunstet und mit Alkohol behandelt, so löst sich in diesem ein Gemenge von Indigleim, und salzsaurer Talkerde, die aus dem Indigo herstammt. Nicht selten enthält dieser auch so viel Eisenoxyd, dass Ammoniak einen gelben Niederschlag gibt. — Säuren ziehen aus dem Indigo nicht den ganzen Gehalt von Indigleim, sondern ein Theil desselben bleibt zurück, und löst sich erst bei Behandlung mit kaustischem Kali.

2) Das *Indigbraun* macht einen grössern Theil der Masse des Indigo's aus, als der Indigleim. Es ist im Indigo bisweilen mit Kalkerde, von der es sich durch Säuren trennen lässt, und bisweilen mit einer Pflanzensäure verbunden. Das Indigbraun wird aufgelöst, wenn der mit Säuren behan-

delte Indigo mit einer concentrirten Lauge von Kali übergossen und gelinde erhitzt wird. Die Masse wird augenblicklich schwarz, und der Indigo schwillt zu einem lockern Magma auf, in dem Maase, als das Alkali das Indigbraun auflöst. Die Flüssigkeit geht schwer durch das Filtrum, und ist so dunkel, dass sie nur in dünnen Kanten gegen die Flamme einer Kerze durchscheinend ist. Wenn man den auf dem Filtrum gebliebenen Indigo mit Wasser aussüsst, wird das Durchgehende grün oder blaugrün, geht aber äusserst langsam durch. Die Ursache dieser Färbung ist, dass ein Theil Indigo in einer verdünnten alkalischen Lösung vom Indigbraun aufgelöst wird; wenn man vor der Filtration die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, so geht sie nur grün durch, und enthält überdies Indigblau so fein vertheilt, dass sie in mehreren Wochen nicht klar wird.

Aus der schwarzbraunen alkalischen Lösung fällen Säuren einen schwarzbraunen oder fast schwarzen Stoff, als eine voluminöse, halb gallertartige Masse. Wenn man die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure versetzt, bis sie sauer schmeckt, und man sie dann filtrirt, so erhält man das Indigbraun auf dem Filtrum. (Die durchgegangene gelbbraune Flüssigkeit, mit kohlensaurem Kalke gesättigt, zur Trockne verdunstet, und die Masse sodann mit Alkohol übergossen, gibt eine neue Portion von Indigleim.) Die schwarze Farbe rührt vom Indigblau her, welches mit demselben vereinigt ist. Dieses scheidet man dadurch ab, dass man den gewaschenen Niederschlag in kohlensaurem Ammoniak löst, die Lösung zur Trockne verdunstet, und darauf den Rückstand in sehr wenig Wasser auflöst und filtrirt, wobei das Indigblau mit einer Portion Indigbraun auf dem Filtrum bleibt, sich aber mit blaugrüner Farbe auflöst, wenn man versucht, es auszuwaschen, wodurch endlich eine Portion reines Indigblau ungelöst zurückbleibt. Dass die grüne Farbe von aufgelöstem Indigblau herrühre und nicht von einem besonderen Stoffe, ersieht man daraus, dass sie verschwindet bei Behandlung mit Alkali und schwefelsaurem Eisenoxydul, welches dem Indigo die blaue Farbe entzieht.

Dieser Stoff lässt sich schwerlich rein und frei von den andern erhalten, so dass man sagen kann, er sei im isolirten Zustande unbekannt. Der Niederschlag mit Schwefelsäure, noch

noch feucht mit frisch gefälltem kohlensauren Baryt digerirt, verbindet sich dabei zum grossen Theil mit der Baryterde und wird unlöslich, aber ein anderer Theil löst sich in der Flüssigkeit auf. Nach dem Eintrocknen bildet diese einen durchsichtigen, glänzenden, braunen Firniss, welcher sich nicht ganz in Wasser auflöst; das Aufgelöste enthält etwas Baryterde.

In diesem Zustande hat es kaum einigen Geschmack. Es reagirt weder als Säure, noch als Alkali. Erhitzt wird es weich, schwillt auf, raucht, riecht animalisch, entzündet sich, brennt mit Flamme, und hinterlässt sodann eine poröse Kohle, welche sich schwer zu Asche, die kohlensaurer Baryt ist, verbrennen lässt. Bei der Destillation gibt es ein schwarzes zähes, schwerflüssiges, brenzliches Oel, nebst einem farblosen, stark ammoniakalischen Wasser.

Das Indigbraun vereinigt sich begierig mit Säuren. Diese Verbindungen sind sehr schwerlöslich in Wasser. Fällt man eine Auflösung von Indigbraun in Alkali mit einer Säure, so entsteht ein voluminöser, brauner, in dünnen Kanten durchscheinender Niederschlag, welcher, nach Auswaschung der freien Säure, noch sauer auf Lackmuspapier reagirt und das Waschwasser gelb färbt, dadurch, dass sich ein geringer Antheil desselben darin auflöst. Wenn die Verbindung mit Schwefelsäure oder Salzsäure lange in Wasser gekocht wird, so färbt sich dieses gelb und das Ungelöste schrumpft zusammen und wird so hart, dass es sich in der Flüssigkeit pulvern lässt. Leitet man Chlor in eine Lösung von Indigbraun, so verschwindet allmälig die dunkle Farbe, und es entsteht ein blass brandgelber Niederschlag von Salzsäure mit Indigbraun, auf welchen ein Ueberschuss von Chlorwasser nicht einwirkt, selbst wenn er damit erhitzt wird. Bei dem Trocknen wird er wieder dunkel, und getrocknet ist er fast schwarz. Mit Essigsäure gibt das Indigbrann zwei Verbindungen, von welchen die eine, mit einem Minimum von Säure, im Wasser löslich ist, und die andere, mit mehr Säure, unlöslich ist. Die lösliche wird erhalten, wenn man die Auflösung von Indigbraun in kaustischem Kali mit Essigsäure vermischt, bis die Flüssigkeit deutlich auf Säure reagirt, und sie darauf zur Trockne abdunstet. Sie hinterlässt dann eine schwarzbraune, gesprungene Masse, aus welcher

das essigsaure Kali mit Alkohol ausgezogen werden kann, der auch ein wenig von dem essigsauren Indigbraun auflöst. Sie löst sich dann leicht in Wasser, erträgt das Kochen und röthet Lackmuspapier. Sie löst sich auch in geringer Menge in Alkohol, aber mit diesem gekocht, verliert sie einen grossen Theil ihrer Auflöslichkeit in Wasser. Das unlösliche essigsaure Indigbraun wird gefällt, wenn man einen grossen Ueberschuss von Essigsäure zusetzt. Unter dem Waschen wird ein sehr kleiner Theil desselben in das lösliche verwandelt; das Waschwasser fängt an, immer mehr und mehr aufzulösen und endlich trübt es sich, wenn es in die zuvor durchgegangene saurere Flüssigkeit fällt.

Mit Alkalien vereinigt es sich ebenfalls sehr begierig zu in Wasser löslichen Verbindungen von einer äusserst dunkelbraunen Farbe. Es sättigt eine Portion Alkali so vollkommen, dass der Verbindung alle Reaction auf geröthetes Lackmuspapier abgeht. Sättigt man eine Auflösung von Indigbraun in Kali mit Essigsäure, so dass alle Reaction auf Säure und Alkali aufhört, verdunstet sie darauf zur Trockne und behandelt sie mit Alkohol, so zieht dieser das essigsaure Kali nebst ein wenig Indigbraun aus, und das Ungelöste ist nun eine genau gesättigte Verbindung des Indigbrauns mit Kali. Aufgelöst in Wasser und abgedunstet, gibt sie eine glänzende schwarze Masse, die in lange, nadelförmige, prismatischen Krystallen ähnliche Stücke zerspringt. Die Lösung des Indigbrauns im kohlensauren Ammoniak, verdunstet und bei +70° C. getrocknet, hat durchaus dasselbe Ansehen, löst sich leicht in Wasser und auch ziemlich leicht in Alkohol. Sie enthält die Base nicht mehr als kohlensaure, denn sie braust nicht, wenn man sie mit Säuren übergiesst, aber sie entwickelt mit Kali oder Kalk viel Ammoniak. Diese beiden Verbindungen haben einen schwachen, aber sehr unangenehmen Geschmack. Mit Baryterde gibt das Indigbraun eine sehr schwerlösliche Verbindung, mit Kalkerde eine unlösliche. Kalkwasser fällt dasselbe aus der Verbindung mit Kali oder Ammoniak, und man kann es, durch Kochen mit Kalkhydrat, gänzlich aus der Auflösung in kaustischem Kali fällen, so dass dieses frei in einer wasserklaren Auflösung übrig bleibt.

Die Lösungen des Indigbrauns, sowohl des mit Essigsäure, als mit Kali oder Ammoniak verbundenen, werden

weder von Cyaneisenkalium, noch von Quecksilberchlorid oder Galläpfel-Aufguss gefällt. (Aber die Verbindung mit Baryt wird von letzterem gefällt.) Dagegen werden sie mit dunkler Farbe vom neutralen und basischen essigsauren Bleioxyde und vom schwefelsauren Eisenoxyde niedergeschlagen. Die Eigenschaft (aus der Lösung in Essigsäure) nicht gefällt zu werden durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid und Cyaneisenkalium, unterscheidet das Indigbraun bestimmt vom Pflanzeneiweisse und vom Pflanzenleime, und bezeichnet es als einen durchaus eigenthümlichen Pflanzenstoff.

Von der Salpetersäure wird es zersetzt. Stickstoffoxydgas fängt bald an sich zu entwickeln, und die Masse löst sich mit gelber Farbe zu einer trüben Flüssigkeit auf, aus welcher Wasser einen flockigen, brandgelben Stoff niederschlägt, der vom kaustischen Ammoniak mit dunkel brandgelber Farbe gelöst wird, zu einer, nach dem Trocknen, gelben, in Wasser unvollkommen wieder auflöslichen Masse von einem etwas bitteren Geschmacke. Die mit Wasser gefällte saure Flüssigkeit gibt, nach dem Abdunsten, zuerst Krystalle von Oxalsäure und hernach, bei Syrupsconsistenz, eine blättrig angeschossene Masse von zuerst saurem, aber hernach stark bitterem Geschmacke. Mit Kali gesättigt und abgedunstet, gibt sie Krystalle von Salpeter und einen krystallinischen, brandgelben, bittern, in Alkohol löslichen, zerfliesslichen Stoff, der aus Kali und einem eigenthümlichen bittern Stoff besteht. Erhitzt schwillt dieser auf, verpufft aber nicht, wenn er frei ist von eingemengtem Salpeter, wodurch er sich von den Producten der Zersetzung des Indigblau's durch Salpetersäure unterscheidet.

Es scheint Indigbraun gewesen zu sein, was Chevreul in Verbindung mit Ammoniak erhalten und als Indiggrün beschrieben hat, welches davon herrührt, dass verdünnte Auflösungen dieses Stoffes in Alkali Indigo auflösen und sich dadurch grün färben. Chevreul führt an, dass er den grünen Stoff nur in einer einzigen Sorte Indigo gefunden habe. Ich habe das Indigbraun in allen Sorten, die ich untersucht, in den besseren wie in den schlechteren, gefunden, und dass es bisher der Aufmerksamkeit der Chemiker entgangen ist, rührt daher, dass sie nicht den Indigo mit Kali ausgezogen haben. Es ist nicht nothwendig, dass dieser Stoff in dem

Indigo anderer Pflanzen, als in dem von Indigofera, gefunden werde, und die Zukunft wird zeigen, ob er von *Nerium*, *Spilanthus*, *Galega* etc. erhalten werden kann. Durch Chevreul's Analyse des Waid's wird man veranlasst, zu vermuthen, dass dieser Stoff, oder ein ihm sehr ähnlicher, auch in der *Isatis* gefunden werde, aus deren Aufgusse Chevreul durch essigsaures Bleioxyd einen braunen Stoff niedergeschlagen hat.

3) Das *Indigroth* wird erhalten, wenn man den mit Säure und Alkali behandelten Indigo mit Alkohol von 0,83 kocht. Es ist in Alkohol sehr schwerlöslich, ja so lange dieser kalt ist, fast unlöslich; daher ist ein öfteres Kochen mit neuen Portionen Alkohol erforderlich, wenn man den Indigo ganz davon befreien will. Am Ende wird der Alkohol, statt dunkelroth, hellblau, und enthält nun Indigo aufgelöst. Die erhaltenen Lösungen des Indigroths in Alkohol sind so tief dunkelroth, dass sie kaum durchsichtig sind. Beim Vermischen mit Wasser wird nichts gefällt, weil die Lösung, ungeachtet ihrer starken Färbung, sehr schwach ist. Destillirt man den Alkohol ab, so erhält man am Ende in der Retorte eine dunkelrothe Flüssigkeit, gemengt mit einem schwarzbraunen, pulverigen Stoffe, welcher sich absetzt. Die Flüssigkeit, abfiltrirt uud verdunstet, hinterlässt ein salzartiges Extract, welches sich wiederum in Wasser auflöst. Dies ist eine gemeinschaftliche Verbindung von Indigroth und Indigbraun mit Alkali, und wird von Säuren gefällt. Geschieht die Fällung mit Essigsäure, die man in geringem Ueberschuss hinzusetzt, so kann das Meiste vom Indigbraun theils in der Auflösung zurückgehalten, theils ausgewaschen werden. Wird das übrigbleibende Indigroth in Alkohol aufgelöst, so erhält man eine schön rothe Lösung, welche, abgedunstet, das Indigroth in Form eines schwarzbraunen, glänzenden Firnisses zurücklässt.

Das während der Destillation gefällte Indigroth ist ein schwarzbraunes Pulver, das in Wasser unlöslich ist, und ebenfalls in verdünnten Säuren und in kaustischer Lauge. Es wird nicht im Geringsten von Alkali aufgenommen, und wenn man die Lösung desselben in Alkohol mit Kali vermischt und abdunstet, so löst Wasser das Alkali aus dem Rückstande auf und lässt Indigroth zurück. Von Alkohol

und Aether wird es gelöst, obgleich in geringer Menge; doch löst der Aether mehr, als der Alkohol. Die verdünnten Lösungen sind schön roth, die mehr concentrirten tief dunkelroth. Sowohl aus der alkalischen, wie aus der ätherischen Lösung bleibt das Indigroth, nach freiwilligem Verdunsten, in Form eines dunkelrothen Pulvers zurück.

Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit dunkelgelber Farbe aufgelöst, die bei Verdünnung mit Wasser gelblichroth wird, ohne dass sich etwas fällt. Digerirt man diese verdünnte Auflösung einige Stunden lang mit Wolle oder Wollenzeug, so wird sie farblos, und die Wolle färbt sich schmutzig gelbbraun bis roth. Von rauchender Salpetersäure wird es gelöst mit schöner Purpurfarbe, die bald, durch Zersetzung, in Gelb übergeht. Die purpurrothe Flüssigkeit, wenn man sie mit Wasser verdünnt, lässt, dem Ansehen nach, unverändertes Indigroth fallen. Nachdem die Flüssigkeit gelb geworden ist, fällt aus ihr ein gelber, flockiger Stoff nieder, demjenigen ähnlich, welcher unter denselben Umständen aus der Lösung des Indigbrauns niederfällt. In Chlorwasser wird das Indigroth gelb und weich, und lässt sich kneten wie Wachs; wenn es aber der Luft ausgesetzt wird, erhärtet es und nimmt fast seine Farbe wieder an.

Am merkwürdigsten ist sein Verhalten in einer erhöhten Temperatur. An der Luft schnell erhitzt, schmilzt es, raucht, entzündet sich und brennt mit heller und rusender Flamme. Im Destillationsgefässe, im luftleeren Raume, gibt es zuerst ein etwas farbloses Sublimat, darauf schmilzt es, kocht und verkohlt sich. Man erhält ein krystallinisches Sublimat, von dem die vordersten Theile geschmolzenen, farblosen Tropfen ähnlich sehen, darauf kommt eine braune krystallinische Masse, und endlich, zunächst der erhitzten Stelle, ein geschmolzener, durchsichtiger, rothgelber Ueberzug. Es wird kein Gas entwickelt; das Barometer der Luftpumpe bleibt unverändert. Das Sublimirte gibt einen weissen Strich und ein hellgraues Pulver. Es besteht aus farblosen Krystallen, verunreinigt mit sublimirtem unveränderten Indigroth. Wenn das Sublimat mit Alkohol digerirt wird, so löst sich das Indigroth in einem grösseren Verhältnisse, als die Krystalle, so dass diese endlich ungefärbt zurückbleiben und durch abermalige Sublimation im luftleeren Raume gereinigt werden

können. Das erhaltene Sublimat ist dann schneeweiss und besteht aus glänzenden, durchsichtigen, microscopischen Nadeln. Dieser sublimirte Körper hat folgende Eigenschaften. Er ist unlöslich in Wasser, ohne Geschmack und Geruch; er reagirt weder auf Säure noch auf Alkali; er löst sich langsam sowohl in Alkohol, als in Aether; die Lösung zieht sich in's Braungelbe, vermuthlich wegen anhängenden Indigroths, und gibt, bei freiwilligem Verdunsten, kleine, durchsichtige, farblose Krystallkörner. Von concentrirter Schwefelsäure wird er sehr langsam gelöst, mit schön citronengelber Farbe; das Unaufgelöste wird brandgelb, und aus der Lösung fällt Wasser einen ebenfalls brandgelben Stoff. Beide sind eine Verbindung der Säure mit dem Sublimate. Concentrirte Salzsäure verbindet sich mit demselben, färbt ihn brandgelb und wird selbst gelb von einer Spur, welche sie von ihm auflöst und durch Verdünnung mit Wasser nicht fallen lässt. Essigsäure löst auch eine Spur von ihm auf, aber ohne dass sie gefärbt wird. Verdünnte Salpetersäure färbt ihn augenblicklich roth, und wenn man die Säure abgiesst, und den rothen Stoff mit Alkohol oder Aether behandelt, so verhält er sich völlig wie wieder hergestelltes Indigroth. Concentrirte rauchende Salpetersäure löst ihn mit schön purpurrother Farbe auf, zersetzt ihn bei Erwärmung und bildet eine gelbe Lösung. Die purpurrothe Lösung und die Producte der Zersetzung gleichen durchaus denen, welche man vom nicht sublimirten Indigroth erhält. Die Salpetersäure ist ein so empfindliches Reagens auf diesen Stoff, dass die geringste Spur desselben in einigen Augenblicken eine sichtbare rothe Färbung gibt, wenn man die Flüssigkeit worin sie gelöst ist, mit Salpetersäure vermischt.

Von kaustischen Alkalien wird es nicht gelöst, selbst wenn es mit sehr concentrirten Lösungen von ihnen gekocht wird.

Wenn man das Sublimat in einem Gefässe erhitzt, zu welchem die Luft Zutritt hat, so schmilzt es und wird gelb, wird aber durch die Erkaltung wieder krystallinisch im Bruche. Stärker erhitzt, geräth es in's Sieden und geht in flüssiger Gestalt über, wobei es eine theilweise Zersetzung erleidet. Es wird dabei weder Säure noch Ammoniak entwickelt. An freier Luft raucht es, entzündet sich und brennt

dabei mit einer hellen und rusigen Flamme, und hinterlässt eine Spur von Kohle, die schwer verbrennt.

Aus dem Angeführten sieht man, dass das erhaltene Sublimat im nächsten Zusammenhange steht mit dem Indigroth, in das es durch Salpetersäure verwandelt wird. Ob es bei der Destillation gebildet werde oder zuvor im Indigo enthalten sei, ist schwer mit Gewissheit auszumachen. Es ist mir wohl geglückt, durchsichtige Körner zu finden, die sich neben dem Pulver vom Indigroth, wenn dessen alkoholische Lösung destillirt wurde, abgesetzt hatten; aber niemals habe ich einige von diesen mit völliger Sicherheit eher, als nach der Sublimation, abscheiden können. Ueberdies löst sich das Indigroth vollständig in concentrirter Schwefelsäure auf, ohne vom Wasser gefällt zu werden, welches nicht der Fall ist mit dem Sublimate. Indigroth, welches mit fremden Stoffen, z. B. mit Indigleim oder Indigbraun, verunreinigt ist, kann zwar auch im luftleeren Raume sublimirt werden, gibt aber keine Anzeigen von Krystallen, und hat offenbar eine Veränderung erlitten, wenn gleich es einige seiner Eigenschaften beibehalten hat.

4) Das *Indigblau*, der eigentliche Farbestoff des Indigo's, bleibt nach der Behandlung mit Alkohol zurück, ist aber dann noch nicht völlig rein, sondern enthält theils einen Rückstand von den zuvor genannten Stoffen, welche die angewandten Reagentien nicht bis auf die letzten Portionen auszuziehen vermochten, theils Sand und Schmutz. Um daraus das Indigblau rein zu erhalten, mischt man das unreine, noch feucht, oder nach dem Trocknen zum höchst zarten Pulver zerrieben, mit dem doppelten Gewicht des rohen Indigo's an ungelöschtem Kalke, welcher kurz vor der Zumischung in Kalkhydrat verwandelt ist. Darauf bringt man die Masse in eine Flasche, die an Wasser ungefähr das 150fache Gewicht des Indigo's aufnehmen kann, füllt sie mit siedendheissem Wasser und schüttelt sie um. Nun setzt man $^2/_3$ vom Gewichte des Kalks an schwefelsaurem Eisenoxydul hinzu, welches vorher gepulvert oder in ein wenig siedendheissem Wasser gelöst worden ist, pfropft die Flasche zu und schüttelt sie wohl um. Man lässt sie nun einige Stunden lang an einem warmen Orte stehen; allmälig wird die Masse grün; das Eisenoxydul, welches vom Kalkhydrate nieder-

geschlagen worden ist, oxydirt sich zu Eisenoxyd auf Kosten des Indigblau's, und dieses, seines Sauerstoffs zum Theile beraubt, verbindet sich mit dem Kalke zu einem in Wasser löslichen Körper, wobei die Flüssigkeit, im Maasse ihrer Concentration, eine rein citronengelbe, oder sogar brandgelbe Farbe annimmt. Statt des Kalkhydrats kann man auch kaustisches Kali oder Natron bei diesem Versuche anwenden. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, nimmt man das Klare ab und filtrirt das Uebrige durch Fliesspapier. Sobald diese Lösungen die Luft berühren, setzen sie augenblicklich Indigblau ab, das sich durch Annahme von Sauerstoff aus der Luft wieder gebildet hat, und das die Salzbase, durch welche es aufgelöst war, mit sich fällt. Dabei nimmt es, wenigstens zum Theil, die fremden Stoffe mit, die zugleich aufgelöst gewesen sein können. Dem kann man aber zuvorkommen, wenn man die gelbe Lösung in ein mit Salzsäure gemischtes Wasser fallen lässt; dies hält dann die fremden Stoffe zurück, nimmt dadurch eine gelbe Farbe an und hinterlässt nach dem Verdunsten ein wenig eines extractähnlichen Stoffs, welcher nicht von Quecksilberchlorid, oder Gerbsäure gefällt wird. Setzt man die Säure nicht in Ueberschuss hinzu, so ist die Flüssigkeit, aus der sich das Indigblau niederschlägt, farblos, und die Säure wird nicht von dem gefällten Indigblau gefärbt. Den neugebildeten Farbstoff schüttelt man mit Wasser, bis er völlig blau geworden ist, bringt ihn darauf auf ein Filtrum, und wäscht die freie Säure und das Chlorcalcium aus. Seine Farbe ist nunmehr nicht rein blau, sondern hat einen Stich in's Purpurrothe, welches besonders nach dem Trocknen merkbar ist, und von einem in seiner Weise metallischen Glanz herrührt, der beim Drücken oder Reiben ganz metallisch, fast dem des Kupfers ähnlich, wird. Reibt man es zu Pulver, am liebsten zusammen mit einem ungefärbten Stoffe, so wird es wieder blau. Daher zeigt der grössere oder geringere Stich in's Purpurfarbene beim Indigo den verschiedenen Reichthum desselben an Blau.

Das Indigblau hat, in diesem gereinigten Zustande, folgende Eigenschaften: Es ist ohne Geschmack und Geruch, äussert durchaus keine Reactionen einer Säure oder Base, und gehört, hinsichtlich seiner chemischen Verwandtschaften, zu den indifferentesten Körpern. Auf einem Platinbleche an

offener Luft gelinde erhitzt, gibt es einen schön purpurfarbenen Rauch, und, wenn die Hitze rasch verstärkt wird, schmilzt es, siedet, entzündet sich, und brennt mit heller Flamme und vielem Rauche, wobei es eine Kohle zurücklässt, die schwer verbrennt, ohne Rückstand. Der purpurfarbene Rauch ist gasförmiges Indigblau. Bringt man es in einen kleinen Destillationsapparat, den man mit der Luftpumpe in Verbindung setzt und luftleer macht, so füllt sich, wenn man die Retorte erhitzt, deren Kugel mit diesem Gase, und im Halse derselben schiesst das Indigblau an, in glänzenden, schön purpurfarbenen, blättrigen Krystallen, aber dabei wird zugleich ein nicht unbedeutender Theil des Indigblau's zersetzt. Es wird kein bleibend gasförmiger Körper entwickelt, kein Wasser gebildet, und das Barometer der Luftpumpe ändert während der Operation seine Stellung nicht. Geschieht die Erhitzung langsam, so bleibt eine erdartige, glanzlose Kohle übrig. Geschieht dieselbe aber rasch, so ist die Kohle hernach halbgeschmolzen, porös und glänzend. Im letztern Falle erhält man eine grosse Menge Sublimat. Der Theil vom Indigblau, welcher zersetzt wird, veranlasst die Entstehung einer geringen Menge eines braunen, ölartigen Körpers, welcher vor und auf den vordersten Theil des Sublimats verdichtet wird. Das Indigblau verfliegt bei einer Temperatur, bei welcher Papier braun zu werden anfängt. Crum hat sie zu $+ 290^{\circ}$ bestimmt. Man muss bei der Sublimation nicht suchen aus der rückständigen Kohle die letzte Portion Indigo auszutreiben, weil dadurch leicht ein Theil von dem schon Sublimirten eine neue Sublimation, mit Zersetzung und Hinterlassung von Kohle, erleiden kann. Man sprengt den Boden der Retorte ab, um die Kohle fortzuschaffen, und befreit das Sublimat durch Spühlen mit warmem Alkohol von dem flüchtigen Oele, was mehrere Male geschehen muss, bis der Alkohol farblos bleibt. Die erhaltenen Krystalle bilden Blätter, welche, wenn sie das Licht zurückwerfen, Metallschuppen von dunkler Purpurfarbe ähnlich sehen, und, wenn sie sehr dünn sind, beim Hindurchsehen blau erscheinen. Die grösseren sind völlig undurchsichtig. Le Royer und Dumas geben an, dass sie vierseitige Prismen mit rectangulärer Basis bilden, und im Allgemeinen erhält man, bei der Sublimation in Gefässen, zu denen die Luft Zugang hat, das Sublimat in Form

von Nadeln, welche zuweilen eine Länge von mehreren Linien haben können. Ihr specifisches Gewicht ist, nach Crum, 1,35.

Die Sublimation des Indigblau's geht auch vor sich, wenn man den im Handel vorkommenden unreinen Indigo anwendet. Crum macht diese Sublimation zwischen den Deckeln zweier Platintiegel, deren Mitten höchstens 3/8 Zoll von einander stehen; er erhitzt den untern mit einer Weingeistlampe so lange, als noch ein Zischen gehört wird. Dann wird die Lampe fortgenommen und der obere Deckel abgehoben, welcher nun mit sublimirtem Indigblau überzogen ist, von dem Crum angibt, 18 bis 20 Procent des Indigo-Gewichts erhalten zu haben. Auch zwischen ein Paar flachen Uhrgläsern lässt sich die Sublimation vornehmen. Indess enthält das Sublimat, das man von gewöhnlichem Indigo bekommt, ausser brenzlichem Oele, auch sublimirtes Indigroth und jenes weisse Sublimat, worin dieses verwandelt wird. Von diesem kann das Sublimat nur dadurch befreit werden, dass man es zerreibt und wiederholt mit Alkohol kocht.

Das brenzliche Oel, welches bei der Destillation des reinen Indigblau's gebildet wird, hat folgende Eigenschaften: Es ist dunkel brandgelb, fast starr, von einem schwachen, unangenehmen, tabacksartigen Geruche, und löst sich träge und mit dunkelbrauner Farbe in Alkohol auf. Die Lösung, dem freiwilligen Verdunsten überlassen, setzt einen harzähnlichen Stoff ab, worin man, wenn das Indigblau mit Indigroth verunreinigt gewesen, einige dunklere, von dem letztern herrührende, Theile unterscheidet. Die Masse erhärtet an der Luft, wird harzartig und verliert den grössten Theil ihres Geruchs. Je weniger das Indigblau völlig rein ist, desto mehr brenzliches Oel erhält man von demselben.

Dass das Indigblau, welches Stickstoff enthält, in Gasform bestehen kann, ist eine besonders merkwürdige Eigenschaft, welche gewöhnlich den stickstoffhaltigen Producten der organischen Natur nicht zukommt. Die Sublimirbarkeit desselben ist zuerst im Jahr 1789 von O'Brien in London bemerkt worden, und später, im Jahr 1800, von einem ungenannten schottischen Chemiker, welcher aber in diesen Krystallen einen andern Stoff, als den blauen Farbstoff des Indigo's zu finden geglaubt hat. Chevreul gibt an, er habe

bei seinen Versuchen zur Zerlegung des Waids, aus dessen Lösung ein Indigblau erhalten, das sich auf nassem Wege in krystallinischen Schuppen absetzte.

Das Indigblau ist unlöslich in Wasser. Siedender Alkohol färbt sich davon blau, wird aber gewöhnlich nach einiger Zeit farblos, nachdem er eine Spur vom Indigblau abgesetzt hat. Es ist unlöslich in Aether, und, nach Crum, färben sich Oliven- und Terpenthinöl blau beim Kochen, lassen aber das Aufgelöste, was äusserst wenig ist, beim Erkalten wieder fallen. Weder verdünnte Säuren noch Alkalien lösen es auf. Man gibt zuweilen zum technischen Gebrauche die Vorschrift, den Indigo im kaustischen Kali aufzulösen. Allein diese Art Auflösung besteht darin, dass, nachdem das Kali das Indigbraun aufgelöst hat, der Farbstoff in der Flüssigkeit aufgeschlämmt wird, aus welcher er hernach in sehr langer Zeit nicht niedersinkt.

Vom Chlor wird das Indigblau augenblicklich zerstört und rostgelb. Jod wirkt auf nassem Wege nicht darauf, wenn es aber in trockner Form mit ihm gemischt und erhitzt wird, so zerlegt es den Indigo. Mit Schwefel und Phosphor kann das Indigblau nicht vereinigt werden. Erhitzt man sie zusammen im luftleeren Raume, so sublimirt zuerst der Schwefel oder Phosphor und hernach das Indigblau, ohne dass sie anscheinend auf einander eingewirkt haben.

Alle Körper, welche eine grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, und welche in Berührung mit einem Alkali oder einer alkalischen Erde das Indigblau treffen, oxydiren sich auf Kosten desselben und versetzen es in den farblosen Zustand, wobei es sich mit dem Alkali oder der alkalischen Erde verbindet und in Wasser löslich wird.

Von concentrirter Schwefelsäure, besonders von der rauchenden, wird das Indigblau augenblicklich aufgelöst, mit Wärmeentwickelung, aber ohne Entwickelung von schwefliger Säure. Das Indigblau wird hierbei auf eine eigenthümliche Weise verändert. Es behält zwar seine Farbe, die Lösung ist stark und rein blau, und theilt einer sehr grossen Menge Wassers bedeutend Farbe mit; aber es hat sich nun ganz und gar in eine eigenthümliche Verbindung verwandelt, deren Eigenschaften weiterhin beschrieben werden sollen.

Von Salpetersäure wird das Indigblau mit grosser Leich-

tigkeit zersetzt, und gibt die eignen, sehr merkwürdigen Producte, welche man Indigsäure und Indigbitter genannt hat.

Die beiden merkwürdigen Zustände, in die das Indigblau, einerseits durch Reduction, und andrerseits durch Einwirkung der Schwefelsäure versetzt wird, verdienen hier zunächst beschrieben zu werden.

Der *reducirte Indigo* wird gebildet durch Einwirkung von schwefligsauren und phosphorigsauren Salzen, von Phosphor, Schwefelkalium, Schwefelcalcium, Schwefelantimon, mehreren Schwefelsalzen, besonders Sulfarseniten, von Zinnoxydul-, Eisenoxydul- und Manganoxydul-Salzen, von den Feilspähnen von Zink, Eisen, Zinn, von Kaliumamalgam u. s. w. Dabei ist aber immer die Gegenwart eines freien Alkali's oder einer freien alkalischen Erde erforderlich, welche sich mit dem reducirten Indigo verbinden und ihn auflösen kann; ohne diesen Umstand findet keine Reaction statt. So z. B. versucht man vergebens, mit Schwefelkalium oder Schwefelcalcium, selbst im Minimo vom Schwefelgehalte, das Indigblau zu reduciren; denn das Product der Oxydation wird ein neutrales schwefelsaures Salz, ohne Ueberschuss an Basis, welche das Reducirte aufnehmen kann. Diese Reduction geschieht folglich dem hauptsächlichsten Theile nach durch die Verwandtschaft des reducirten Indigo's zu der anwesenden freien Salzbase. Die Reduction geschieht, bei Gegenwart von Alkali, nicht blos durch die eben aufgezählten unorganischen Stoffe, sondern auch, wie bekannt, durch organische Stoffe, die in Gährung begriffen sind. Nur ein einziger Fall ist bekannt, wo die Reduction in einer sauren Flüssigkeit statt findet. Dies geschieht, wenn man concentrirte Schwefelsäure mit dem 3 oder 4fachen ihres Volums Alkohol mischt und mit dieser Mischung das Indigblau in einem bedeckten Gefässe digerirt. Man erhält dann eine farblose Auflösung, welche von der Luft im Gefässe blau wird und sich so erhält, welche aber hernach, mit Wasser verdünnt, zuerst grün, und dann blau wird, wobei sich ein wenig wiederhergestelltes Indigblau niederschlägt und die Flüssigkeit farblos wird. Die Reduction geschieht hier durch Aetherbildung.

Ich habe schon angegeben, wie, bei Ueberschuss von Alkali, die Reduction des Indigblau's bewerkstelligt wird.

Setzt man dem erhitzten Gemenge von Indigblau und Kalkhydrat schwefelsaures Eisenoxydul in kleinen Portionen hinzu, schüttelt das Gemenge um, und lässt es zwischen jedem Zusatze einige Minuten stehen, so kommt man endlich zu einem Punkte, wo die ganze Masse gelb oder brandgelb ist. Dann ist alles Indigblau reducirt und alles Eisenoxydul in Eisenoxyd verwandelt. Setzt man mehr schwefelsaures Eisenoxydul hinzu, so wird die Masse dunkel von gebildetem Eisenoxyd-Oxydul.

Man kann diese Reduction, wie es auch bei der Bereitung der sogenannten kalten Küpe wirklich geschieht, mit ungereinigtem Indigo vornehmen, aber dabei wird eine Portion Indigroth gelöst, obgleich dies für sich allein ganz unlöslich ist in kaustischem Kali und Kalkhydrate, und schlägt sich zugleich bei Wiederbildung des Indigblau's nieder.

Nachdem man eine klare Lösung vom reducirten Indigblau erhalten hat, bringt man sie mittelst eines Hebers in eine andere, ganz trockene Flasche, bis zu deren Boden der längere Arm des Hebers reicht, so dass die Luft so wenig als möglich Gelegenheit hat, die Flüssigkeit zu berühren, und füllt die Flasche so vollständig, dass die obere blau gewordene Schicht der Flüssigkeit ausfliesst. Darauf giesst man einige Tropfen concentrirter Schwefelsäure oder concentrirter Essigsäure hinein, welche man zuvor entweder gekocht oder eine Zeitlang im luftleeren Raume stehen gelassen hat, und verschliesst alsdann die Flasche sogleich mit einem gutschliessenden Pfropfen, ohne Luft darin zu lassen. Die Säure bewirkt einen reichlichen, weissen, flockigen Niederschlag, welcher im Anfange aus schimmernden Krystallschuppen besteht, die, besonders beim Umschütteln oder im Sonnenlichte schön glänzend sind. Bei Ueberschuss von Säure, oder durch Ruhe, gehen sie zu weissen Flocken zusammen, ohne allen Glanz, welche langsam niedersinken und nach einiger Zeit an der Oberfläche anfangen sich in's Graugrüne zu ziehen. Dies ist nun reducirter Indigo. Je reiner die Lösung war, desto langsamer sinkt der Niederschlag zusammen; dagegen sinkt er ganz zusammen, wenn die Lösung von einem zuvor nicht ausgekochten Indigo bereitet war. Sobald, nach 12 oder 24 Stunden, die Masse nicht mehr zusammenfallen will, giesst man das Klare ab und bringt den

Niederschlag auf ein Filtrum, wo man ihn aussüsst, mit lange gekochtem und in einer gefüllten und verschlossenen Flasche erkaltetem Wasser, bis das Durchgehende nicht mehr auf freie Säure reagirt. Bei diesem Auswaschen fängt er an dunkel zu werden, aber nicht dadurch, dass er blau wird, sondern indem er eine graugrüne Farbe, besonders an der Oberfläche, annimmt. Dies geschieht ziemlich langsam, und um so langsamer, je besser der Niederschlag vor der Filtration zusammengefallen ist. Die gewaschene Masse wird zwischen Fliesspapier ausgepresst und im luftleeren Raume über Schwefelsäure getrocknet. Beim Hineinbringen zieht er sich gewöhnlich sehr in's Grüne, aber durch das Trocknen wird er beinahe weiss oder grauweiss, in kleinen Quantitäten kann er sogar an der Luft, an einem + 24° warmen Orte, ohne sich zu verändern, getrocknet werden.

Trocken, ist er zusammenhängend, graulich weiss, mit einem gewissen Seidenglanze, welcher deutlich etwas Krystallinisches an den Theilen zeigt. Chevreul führt an, dass er, bei der Destillation von Alkohol, den er mit zuvor durch Wasser ausgelaugtem Waide gekocht hatte, gegen das Ende der Destillation kleine, weisse, krystallinische Körper erhalten habe, die an der Luft blau wurden. Dies könnte anzeigen, dass dieser Körper die Eigenschaft habe, zu krystallisiren, wenn der Versuch bewiesen hätte, dass es nicht eine Verbindung des reducirten Indigo's mit einer Salzbase gewesen war. — Aller Wahrscheinlichkeit nach ist seine Farbe weiss. So ist er im ersten Augenblicke der Fällung; die schmutziggrüne Schattirung, die er hernach erhält, rührt von der Oxydation durch Zutritt der Luft her. Dass er grün wird und nicht blau, scheint einen wirklichen Zwischengrad von Oxydation zwischen Weiss und Blau anzudeuten, sonst würde er eher anfangs hellblau sein und hernach dunkler werden, dagegen er die schmutzig-graugrüne Farbe durch seine ganze Masse hindurch annimmt, wenn man ihn in der verkorkten Flasche, in der Flüssigkeit, aus der er gefällt ist, mehrere Wochen lang liegen lässt. Der reducirte Indigo, sowohl in seinem noch feuchten als im getrockneten Zustande, hat weder Geschmack noch Geruch, noch irgend eine Reaction auf Lackmuspapier. Er hat folglich nicht den Character einer Säure. Er ist unlöslich in Wasser; die Flüssigkeit,

aus der er sich niederschlägt, gibt, wenn sie abgedunstet wird, keine Spur von Indigblau. Er wird sowohl von Alkohol, als von Aether mit gelber Farbe gelöst. Die in diese Flüssigkeit eingeschlossene atmosphärische Luft erzeugt wieder eine Portion Indigblau, welche sich absetzt. Die alkoholische Flüssigkeit trübt sich an der Luft und setzt Indigblau als ein zartes und leicht niedersinkendes Pulver ab. Auf dieser Löslichkeit in Alkohol beruht die Möglichkeit der Reduction, mittelst einer Mischung von Schwefelsäure und Alkohol. Die ätherische Lösung lässt lange Zeit nichts fallen, wird grün, fängt an in's Purpurfarbne zu schielen, setzt aber nicht eher Indigblau ab, als bis ein grosser Theil des Aethers verdunstet ist, wo es in purpurfarbenen, glänzenden, dem Ansehen nach krystallinischen Schuppen zurückbleibt.

Wenn man frisch gefällten reducirten Indigo mit lufthaltigem Wasser vermischt, so wird er augenblicklich blau, und, den früheren Angaben zuwider, hindert die Gegenwart von Säure das Blauwerden nicht im mindesten. Setzt man ihn, ausgewaschen, aber noch feucht, einige Stunden lang dem Zutritte der Luft aus, so dass er nicht trocknen kann, so wird er durch und durch purpurfarben. In trocknem Zustand oxydirt er sich weit langsamer; erst nach einigen Tagen ist er völlig blau geworden. Nach dem Trocknen wird er anfänglich hellblau, aber nicht grün, und zuletzt wird er tief dunkelblau, aber nicht purpurfarben. Er kann nicht in zugepfropften Flaschen aufbewahrt werden, weil er in seinen Poren hinreichende Luft einschliesst, um blau zu werden. Wird er in ein Glasrohr eingestampft, welches man alsdann zuschmilzt, so bläuet sich dennoch ein bedeutender Theil von ihm auf Kosten der Luft, die zugleich eingeschlossen wird. Erhitzt man trocknen reducirten Indigo an offner Luft, bei einer sehr behutsam verstärkten Hitze, so kommt ein Punkt, wo die ganze Masse in einem Augenblick dunkel und purpurfarben wird, und dies ist ganz dem Anlaufen eines Metallpulvers ähnlich. Es ist eine wirkliche Verbrennung zu Indigblau. Er wird darauf bei der geringsten Zusammendrückung metallisch glänzend, und wenn man die Temperatur noch etwas mehr erhöht, bildet sich ein purpurfarbenes Gas von sublimirtem Indigblau. Erhitzt man ihn im luftleeren Raume, so wird er zerlegt, ein wenig Wasser abgeschieden,

von dem es ungewiss ist, ob es neu gebildet oder nur entbunden worden, eine Portion Indigblau wird sublimirt und Kohle bleibt reichlich zurück. Ein bleibendes Gas wird nicht entwickelt; das Barometer der Luftpumpe bleibt unverändert.

Der reducirte Indigo scheint sich nicht mit verdünnten Säuren zu verbinden. Von concentrirter, rauchender Schwefelsäure wird er augenblicklich mit so dunkler Purpurfarbe aufgelöst, dass die Lösung nur in dünnen Schichten durchscheinend ist. Verdünnt ist sie blau. Was dabei vorgeht, ist noch unbekannt. Die lösliche blaue Substanz befindet sich mit der Säure in einer chemischen Verbindung, aus der sie nicht durch Salzbasen ausgeschieden wird. Von Salpetersäure wird er zuerst weiss niedergeschlagen, aber ein geringer Ueberschuss von Salpetersäure färbt das Gefällte augenblicklich blau und ein grösserer Zusatz zerstört auch diesen.

Dagegen verbindet er sich sehr begierig mit Salzbasen. Er wird sowohl von kohlensauren, als von kaustischen Alkalien, als auch von den Hydraten der Baryt-, Strontian- und Kalkerde, gelöst, mit reingelber Farbe, wenn die Flüssigkeit kalt ist, und mit brandgelber, wenn sie warm oder sehr concentrirt ist. Die Auflösung desselben in Ammoniak ist nicht selten grün, weil sie zugleich Indigblau auflöst oder einiges eingemengt enthält. Diese Lösungen wirken augenblicklich auf die Luft und erzeugen wiederum Indigblau. Betrachtet man eine solche Lösung genau, so sieht man, dass sie, zunächst unter der blau gewordenen Oberfläche, eine dunklere brandgelbe bis rothe Farbe annimmt, die allmälig in's Blaue übergeht. Wenn die Flüssigkeit einen reducirenden Stoff aufgelöst enthält, z. B. eine Schwefelbasis oder ein Schwefelsalz, ein phosphorigsaures Salz, Zinnoxydul und dergleichen, so wird das gefällte Blau in einigen Augenblicken reducirt, aber immer fährt der Einfluss der Luft in dem Berührungspunkte mit Wiederbildung von Blau fort.

Ich habe nicht eine von diesen Verbindungen rein in trockner Form erhalten können. Während der Verdunstung im luftleeren Raume werden sie hinreichend blau, um ihr rechtes Ansehen zu verstecken, und, da sie sich in Alkohol lösen, so können sie damit nicht gefällt werden.

Die

Die *Kalkerde* gibt mit reducirtem Indigo zwei Verbindungen. *a)* Die eine, gerade gesättigt mit reducirtem Indigo, ist löslich in Wasser, und in trockner Form unbekannt, aber *b)* die andere, mit Ueberschuss an Kalkerde, ist unlöslich und citronengelb. Sie bildet sich, bei der Reduction, durch den Ueberschuss von Kalkerde, den man hinzugesetzt hat, und fällt am leichtesten zu Boden, so dass man den neugebildeten Gyps und das Eisenoxyd abschlämmen kann. Sie wird auch erhalten, wenn man Kalkhydrat mit der löslichen Verbindung digerirt. Sie ist in geringem Grade in luftfreiem Wasser löslich, und dieses färbt sich dadurch schwach gelb. An der Luft wird sie zuerst grün und hernach hellblau, weil der Ueberschuss der Base die Farbe schwächt. — Auch mit *Talkerde* gibt der reducirte Indigo eine lösliche Verbindung, welche jedoch weit mehr Wasser zu ihrer Auflösung, als die Kalkverbindung gebraucht, und deshalb zum Theil mit weisser Farbe gefällt wird, wenn Krystalle von schwefelsaurer Talkerde in eine Auflösung von reducirtem Indigo gelegt werden. Ein anderer Theil bleibt in der Auflösung und färbt die Flüssigkeit gelb. Beide werden blau an der Luft.

Mit anderen Basen lässt sich der reducirte Indigo verbinden, wenn man ein krystallisirtes Salz in eine klare, möglichst gesättigte Auflösung von reducirtem Indigo legt, mit dieser eine Flasche gänzlich füllt, und sie, nach Einlegung des Salzes, luftdicht verschliesst und umschüttelt. Die *Thonerde* gibt eine weisse Verbindung, welche auf dem Filtrirpapiere augenblicklich blau wird, und, nach dem Trocknen, ein schön dunkelblaues Pulver gibt, welches im Sonnenlichte flimmert, gleich als wenn es voll kleiner krystallinischer Theilchen wäre. Auf einem Platinbleche erhitzt, wird daraus, mit einer sehr bemerkenswerthen Leichtigkeit, Indigblau sublimirt, und es bleibt eine hellgraue Erde zurück, die im Glühen sogleich weiss gebrannt wird. Im Allgemeinen werden alle diese Verbindungen des reducirten Indigo's mit Basen weit schneller blau an der Luft, als derselbe für sich, was von dem zertheilten Zustande herzurühren scheint, worin sich dessen Theile befinden. Die Salze von *Eisenoxydul*, *Zinnoxydul* und *Bleioxyd* fällen weisse Verbindungen, welche ebenfalls an der Luft sogleich blau werden. Die mit Eisenoxydul gibt kein Indigblau bei der Sublimation; die mit

Bleioxyd, welche etwas krystallinisch ist, wird mit einer gelinden Verpuffung zersetzt, wobei die Theile umhergeworfen werden und Blei reducirt wird; die mit Zinnoxydul gibt Indigblau bei der Sublimation. Neutrales schwefelsaures Eisenoxyd fällt eine schwarzbraune Verbindung, welche sich in der Flüssigkeit nicht verändert, so lange nicht aller reducirte Indigo ausgefällt wird. Kommt aber ein Ueberschuss vom Oxydsalze hinzu, so verwandelt sich dieses sogleich in Oxydulsalz, und der braune Niederschlag wird blau. Salze von *Kobaltoxyd* und *Manganoxydul* geben grüne Niederschläge. Der erstere von diesen ist grasgrün, der letztere dagegen schmutziggrün, vielleicht durch etwas eingemengtes Manganoxydsalz. Keins von beiden gibt nach dem Trocknen Indigblau bei der Sublimation. Salpetersaures *Silberoxyd* fällt eine anfangs durchscheinende braune, späterhin schwarze Verbindung, welche sich an der Luft nicht verändert. Erhitzt gibt sie eine Spur von Verpuffung, es wird Indigblau sublimirt und metallisches Silber bleibt zurück. Salze von Kupferoxyd stellen, nach einer lange bekannten Erfahrung, Indigblau augenblicklich wieder her. Wenn noch eine Salzbase zugegen ist, so wird das Kupferoxyd in Oxydul verwandelt; hat man aber eine Säure, besonders Schwefelsäure, in Ueberschuss hinzugesetzt, so wird es zu Metall reducirt. In beiden Fällen ist das gefällte Indigblau innig damit gemengt.

Man hat auf mehrfache Art die Veränderung erklärt, welche der Indigo bei der Reduction erleidet. Giobert glaubte, dass der lösliche Körper, welcher sich bei derselben bildet, beim Blauwerden Kohle verliere, die an der Luft oxydirt werde. Döbereiner und nach ihm Chevreul betrachten den reducirten Indigo als eine durch Zersetzung von Wasser entstandene Verbindung von Wasserstoff mit Indigblau, so dass also das Blauwerden desselben an der Luft nur in einer Reoxydation des Wasserstoffs zu Wasser bestehe. Diese Veränderung wäre also analog der Bildung der Wasserstoffsäuren von Salzbildern, weshalb auch Döbereiner glaubt, dass der reducirte Indigo sauer sei, und ihn *Isatinsäure* nennt. Aber diese Erklärung stützt sich auf keine Thatsache. Es ist nicht bekannt, dass es einen Salzbilder gebe, der Sauerstoff enthalte, und überdiess hat das Indigblau nicht die

geringste Analogie mit einem der Salzbilder. Mehr übereinstimmend mit dem sichtbaren Verlaufe ist, dass der reducirte Indigo dasselbe Radikal enthalte, wie der blaue, aber verbunden mit einer geringern Menge Sauerstoff; in diesem Falle würde das Indigblau sich gleich verhalten dem Wasserstoffsuperoxyde, welches durch anwesende Säuren vor der Reduction geschützt, hingegen durch Alkalien darin befördert wird.

Bekanntlich findet sich das Indigblau in den Pflanzen nicht fertig, sondern es bildet sich erst aus der Infusion der Pflanze durch den Zutritt der Luft. Es ist daher wahrscheinlich, dass es darin als reducirter Indigo enthalten sei; dieser aber ist in Säuren unauflöslich und bedarf zur Auflösung nothwendig einer Basis, während dagegen die Infusion der Indigopflanze immer das Lackmuspapier röthet. Es bleibt uns daher noch zu erforschen übrig, in welcher Art von auflöslichem Zustand der Stoff, woraus das Indigblau entsteht, in dieser Infusion enthalten sei.

*Auflösliches Indigblau.* Die Geschichte dieses Stoffes und seine Bildung gehören, nach dem Plane des Lehrbuches, eigentlich zu dem Capitel über die durch Einwirkung von Säuren entstehende Veränderung der Pflanzenstoffe, worüber ich später reden werde; aber sie stehen in so unmittelbarem Zusammenhang mit der Lehre dieses Farbstoffs, dass er hier abgehandelt werden muss. Ich erwähnte oben, dass das auflösliche Indigblau ein Product von der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf unlösliches Indigblau ist; in der Folge werden wir sehen, dass diese Säure die Eigenschaft besitzt, verschiedene organische Substanzen in der Art zu zersetzen, dass sie sich mit einem Theil der erzeugten Körper verbindet und, unter Beibehaltung ihrer Charactere der Säure, ganz von der Schwefelsäure verschiedene Eigenschaften erlangt. Der mit der Säure vereinigte Körper wird durch Salzbasen nicht davon getrennt, sondern geht mit in die Zusammensetzung der Salze ein, die den schwefelsauren Salzen auf keine Weise gleichen. Das Indigblau ist einer von den Körpern, welche diese Art von Reaction auf concentrirte Schwefelsäure ausüben, eine Reaction, woraus Körper hervorgehen, die sehr merkwürdige chemische Eigenschaften besitzen, deren Natur aber bis jetzt nicht hat bestimmt

werden können. Alle Resultate, welche ich weiterhin anführe, gelten nur für Auflösungen von Indigblau, welches nach vorhergegangener Auskochung mit Säure, Alkali und Alkohol, entweder durch Reduction oder durch Sublimation gereinigt ist. Die Auflösung des gewöhnlichen Indigo's enthält mehrere fremde Stoffe, welche das Resultat in mehrerer Hinsicht abändern.

Wenn gereinigtes Indigblau mit rauchender Schwefelsäure übergossen wird, so verbindet es sich rasch mit ihr; es wird Wärme entwickelt, schwefligsaures Gas aber nicht, und dieses geschieht auch, wenn man in Indigblau den Dampf condensirt, welchen Nordhäuser Schwefelsäure bei der Destillation entwickelt. In diesem Falle wird, nach Döbereiner, eine prächtig purpurrothe, in den Kanten durchsichtige Flüssigkeit gebildet, welche in der Kälte zu einer carmoisinrothen Masse erstarrt, an der Luft raucht und in Wasser, ohne Rückstand, mit tief dunkelblauer Farbe gelöst wird. Die Lösung von einem Theile Indigblau in 6 Th. rauchender Schwefelsäure färbt 500,000 Mal so viel Wasser deutlich blau. Die Menge der Schwefelsäure, welche es zur Auflösung gebraucht, hängt von der Concentration und von der Temperatur ab. Eine mit der Hälfte ihres Gewichts an Wasser verdünnte Schwefelsäure löst das Indigblau nicht, und die rauchende Säure löst um so mehr, je reicher sie an wasserfreier Säure ist. Die englische Schwefelsäure löst das Indigblau nur, wenn sie auf dem höchsten Grade ihrer Concentration ist, und auch dann braucht man fast ein halb Mal mehr, als von der rauchenden Schwefelsäure. Die Mischung erträgt + 100° Temperatur, ohne zersetzt zu werden, und die Lösung geschieht in der Wärme weit vollständiger, als in der gewöhnlichen Temperatur der Luft.

Worin die wechselseitige Einwirkung der Säure und des Indigoblau's besteht, ist, wie gesagt, nicht bekannt. Das entstandene lösliche Indigoblau hat dieselbe Farbe, wie das unlösliche, und besitzt, wie dieses, die Eigenschaft, sich beim Desoxydiren gelb, und beim Oxydiren wieder blau zu färben. Hiernach könnte man vermuthen, dass seine Zusammensezzung nicht verändert sei, und dass das mit der Schwefelsäure in Verbindung getretene lösliche Indigblau nur eine isomerische Modification von dem unlöslichen sei. Diese Erklärung

aber ist schwer mit der Erfahrung zu vereinigen, zufolge welcher das Indigblau mit der Säure zwei verschiedene Verbindungen bildet, die von einander getrennt werden können und Salze mit verschiedenen Eigenschaften bilden. Eine Zeit lang glaubte man, dass es nicht Schwefelsäure sei, welche in diesen Verbindungen der Säure mit organischen Substanzen enthalten wäre, sondern Unterschwefelsäure, welche Ansicht auf den Umstand gestützt wurde, dass die Salze, welche sie bilden, mit den unterschwefelsauren Salzen mehr Aehnlichkeit darbieten, als mit den schwefelsauren. Nachdem aber die Existenz von zwei verschiedenen Verbindungen nachgewiesen war, schien es einfacher anzunehmen, dass das Indigblau in der einen mit Schwefelsäure und in der andern mit Unterschwefelsäure verbunden sei. Spätere Erfahrungen setzten es indessen wieder ausser Zweifel, dass die Säuren, worin man die Gegenwart von Unterschwefelsäure vesmuthet hatte, diese Säure nicht enthalten. Aber die zuletzt von Liebig und von mir angestellten Versuche haben dargethan, dass die Säuren, worin man vorher als unzweifelhaft Schwefelsäure annahm, wirklich Unterschwefelsäure enthalten, wie z. B. die Isäthionsäure und Naphthalinschwefelsäure, von denen ich an ihrem Orte handeln werde. Es ist sogar möglich, dass die beiden blauen Säuren Unterschwefelsäure enthalten. Mit Versuchen noch beschäftigt, um zu entscheiden, wie es sich hiermit verhalte, bin ich noch nicht im Stande, mich bestimmt darüber zu äussern. Bis auf weiteres wollen wir uns der bis jetzt gebräuchlichen Namen *Indigschwefelsäure* und *Indigunterschwefelsäure* bedienen. Auch existirt noch eine dritte saure Verbindung, in welcher Schwefelsäure mit einem löslichen Indigblau, welches sich in einem besonders modificirten Zustande befindet, und welches wir mit dem Namen *Indigopurpur* bezeichnen, verbunden ist.

Die relativen Mengen, worin diese drei neuen Bestandtheile der sauern Auflösung gebildet werden, sind veränderlich. Je rauchender die Säure ist, desto grösser ist das Verhältniss, worin die blaue Unterschwefelsäure gegen die blaue Schwefelsäure gebildet wird. Ein Ueberschuss von freier Schwefelsäure treibt die Unterschwefelsäure nicht aus ihrer Verbindung mit dem Farbstoffe, dagegen erhält man dann

weniger Indigpurpur. Englische Schwefelsäure gibt mehr qlaue Schwefelsäure, als die Nordhäuser; dagegen lässt, wenn man die Lösungen beider in Wasser filtrirt, die Nordhäuser selten einen Rückstand auf dem Filtrum, während die englische gewöhnlich eine mehr oder weniger beträchtliche Portion zurücklässt, die Indigpurpur ist. Diese Bestandtheile lassen sich am bequemsten auf folgende Weise scheiden.

Die Lösung in Schwefelsäure wird mit dem 30 bis 50-fachen ihres Volumens an reinem Wasser verdünnt und filtrirt. Das, was auf dem Filtrum bleibt, ist Indigpurpur; das Waschwasser desselben wird von der Lösung gesondert, aufgesammelt und auf die weiterhin anzuführende Art verwandt. Die Lösung digerirt man in gelinder Wärme mit Wolle oder Flanell, welche Stoffe zuvor mit Seife und dann mit Wasser, das $^1/_{100}$ kohlensaures Natron enthält, gewaschen sind, um sie von allen fremden Stoffen zu befreien. Nachdem alles Alkali ausgespühlt worden ist, legt man die Wolle oder das Wollenzeug in die blaue Flüssigkeit. Die Wolle verbindet sich allmälig mit den beiden blauen Säuren und färbt sich tief dunkelblau. Darauf nimmt man sie heraus, lässt sie austraufen und legt neue Wolle hinein, die man digerirt, bis die Flüssigkeit nichts mehr von ihrer Farbe verliert. Alsdann bleibt in dieser die freie Schwefelsäure, und, von dem durch Reduction gereinigten Indigo herrührend, zugleich ein wenig Salzsäure und Pflanzenleim zurück.

Die blaue Wolle wäscht man mit reinem Wasser so ange, bis dieses nicht im geringsten mehr sauer wird, drückt sie aus und digerirt sie alsdann mit Wasser, dem man ein wenig kohlensaures Ammoniak hinzugesetzt hat. Die blauen Säuren verlassen dann die Wolle, um sich mit dem Ammoniak zu verbinden, und die Flüssigkeit färbt sich tief und schön dunkelblau. Man giesst sie ab und laugt die Wolle mit destillirtem Wasser aus, so lange dies noch gefärbt wird. Behält die Wolle noch eine dunkelblaue Farbe, während sich das Wasser nur unbedeutend färbt, so setzt man kohlensaures Ammoniak hinzu und digerirt abermals. Am Ende hält die Wolle nur eine geringe Spur von Blau zurück, welches man, was sich aber nicht der Mühe lohnt, mit concentrirtem Ammoniak ausziehen kann. Die blaue Flüssigkeit wird bei $+60^\circ$ zur Trockne verdunstet, und alsdann mit Alkohol von

0,833 übergossen, welcher das indigblauunterschwefelsaure Ammoniak auflöst, und das entsprechende blaue schwefelsaure Salz ungelöst zurücklässt.

Die *Indigblau-Schwefelsäure* erhält man, wenn man das letztgenannte Salz in Wasser auflöst und mit essigsaurem Bleioxyd fällt, wodurch ein Niederschlag von schwefelsaurem Indigo-Bleioxyd entsteht, den man auf ein Filtrum bringt. Das Durchgehende ist gewöhnlich noch blau von etwas aufgelöstem Indigpurpur. Das gewaschene blaue Bleisalz wird in Wasser eingerührt, und durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt; man erhält eine gelbe oder beinahe farblose Flüssigkeit, welche aus Schwefelsäure, verbunden mit reducirtem und nach der Filtration an der Luft blau werdenden Indigo, besteht, und, bei höchstens $+50^0$ getrocknet, eine schwarzblaue, feste Masse zurücklässt, welche die Indigblau-Schwefelsäure ist. Sie wird feucht an der Luft, und löst sich in Wasser mit schön dunkelblauer Farbe. Sie löst sich auch in Alkohol. Sie hat einen eignen, angenehmen Geruch, ähnlich dem, wenn sich die Lösung des reducirten unlöslichen Indigblau's an der Luft oxydirt. Sie schmeckt sauer und gleich zusammenziehend.

*Indigblau-Unterschwefelsäure* erhält man, wenn man die Lösung des blauen unterschwefelsauren Ammoniaksalzes in Alkohol mit einer Lösung von essigsaurem Bleioxyde in Alkohol vermischt; es fällt dabei ein blaues Bleisalz nieder, das, nach einer ähnlichen Behandlung wie die beim schwefelsauren, eine erst reducirte gelbe und später blaue Unterschwefelsäure gibt. Die alkoholische Lösung, welche keinen Niederschlag mehr mit Bleizucker gibt, ist noch blau, und gibt, mit etwas Ammoniak versetzt, einen neuen Niederschlag von basisch unterschwefelsaurem Indigo-Bleioxyd, wovon man die Säure ebenfalls erhält, wenn man ihn durch Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Man kann auch die alkoholische Lösung des Ammoniaksalzes abdunsten, in Wasser lösen, mit basisch essigsaurem Bleioxyde fällen, und den Niederschlag, nachdem man ihn gut ausgewaschen hat, durch Schwefelwasserstoffgas zersetzen; aber in diesem Falle muss man das Bleisalz in die blaue Lösung eintröpfeln. Im Anfange wird nichts gefällt. Sobald indess die Farbe ausgefällt ist, hört man mit dem Zusetzen des basischen Salzes auf,

weil durch einen Ueberschuss desselben die Farbe sich in's Grüne zieht, besonders wenn sie nicht aus reinem Indigblau bereitet worden ist. Die abgedunstete Indigblau-Unterschwefelsäure wird an den Rändern völlig trocken, in der Mitte aber bleibt sie weich und wird an der Luft ein wenig feucht. Ob dieses von zwei verschiedenen Sättigungsgraden mit Farbstoff herrühre, lasse ich dahin gestellt. Sie schmeckt sauer und verhält sich im Uebrigen wie die blaue Schwefelsäure. Bei der Bereitung, sowohl der vorhergehenden als auch dieser Säure, muss man sich hüten, die Mischung eher zu filtriren, als bis aller Schwefelwasserstoff entfernt und die Flüssigkeit blau geworden ist; weil, wenn man die reducirte Flüssigkeit filtrirt, ein Theil der ihres Farbstoffs beraubten Säure durch das Filtrum geht, und alsdann beim Auswaschen der abgeschiedene Farbstoff, welcher nun ausser Verbindung mit der Säure ist, wieder oxydirt und aufgelöst wird.

Diese Verbindungen der beiden Schwefelsäuren mit löslichem Indigblau haben den Namen: schwefelsaurer Indigo, erhalten, und gewiss ist der Farbstoff hier Basis gegen die Säure. Er weicht indess von der Aehnlichkeit im Verhalten mit Basen darin ab, dass er nicht von diesen aus der Verbindung getrieben wird, sondern darin zurückbleibt, gleich als wenn das Blau in der Verbindung mit Säure eine eigene Säure von bestimmtem Charakter ausmache. Diess hat Anlass zu den Namen gegeben, welche ich diesen blauen Verbindungen beigelegt habe, und welche sie mehr als saure Körper, wie als Salze bezeichnen.

Wenn man die blauen Säuren, nach dem Eintrocknen, im Destillationsgefässe erhitzt, so werden sie zersetzt; aus beiden entwickelt sich schweflige Säure, und schwefligsaures Ammoniak, nebst vielem Wasser und einer geringen, sich nur durch den Geruch verrathenden Spur von flüchtigem Oele. Das sublimirte schwefligsaure Salz wird blau, wenn man es in Wasser löst, wahrscheinlich mehr durch mechanisch fortgerissenes, als durch sublimirtes, lösliches Indigblau; denn kein farbiges Gas und kein sublimirtes unlösliches Indigblau zeigt sich je, wenn man die blaue Schwefelsäure zuvor mit einer feuerfesten Basis sättigt, und das blaue Salz im luftleeren Raume erhitzt. Dabei entwickelt sich wenig oder gar kein Gas, eine Spur von einem sublimirten Ammo-

niaksalze, Wasser und ein wenig brenzliches Oel. Die blauen Säuren hinterlassen eine Kohle, welche schwer und ohne einen Rückstand verbrennt.

Beide blauen Säuren verbinden sich mit Salzbasen zu eignen Salzen, von welchen ich einige näher untersucht habe und weiterhin beschreiben werde. Wenn man in eine Lösung einer dieser mit Farbstoff gesättigten Säuren, Feilspähne von Zink oder Eisen legt, so wird das Metall auf Kosten des blauen Farbstoffs oxydirt, ohne dass sich Wasserstoff entwickelt, und man erhält eine blaue, oder, bei Ueberschuss von Säure, eine farblose oder gelbliche Auflösung, die ein Zink- oder Eisensalz enthält, verbunden mit reducirtem löslichen Indigo, der augenblicklich blau wird, wenn die Flüssigkeit mit Luft oder Sauerstoffgas zusammentrifft. Er ist das empfindlichste aller Reagentien auf Sauerstoffgas bei Versuchen mit Gasarten.

Auch von Schwefelwasserstoffgas wird das Blau in diesen Säuren reducirt, weshalb man eine gelbe Auflösung erhält, wenn man sie durch Schwefelwasserstoffgas aus ihrer Verbindung mit Blei abscheidet. Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine Auflösung der blauen Säure, so wird in mehreren Stunden ihre Farbe nicht geändert; wenn man aber dann die Flüssigkeit bis ungefähr $+ 50^{\circ}$ und darüber erhitzt, so wird sie reducirt, es scheidet sich Schwefel aus dem Gase ab und die blaue Farbe verschwindet. Ein Ueberschuss von freier Säure hindert sehr bedeutend die Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases. Wenn man eine reducirte saure Flüssigkeit, welche mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden ist, damit sie bei Berührung der Luft nicht sogleich blau werde, zugleich neben ein Gefäss mit schwach befeuchteter Pottasche in den Recipienten einer Luftpumpe bringt und die Luft auspumpt, so verdunstet sie zu einer dunkelgelben, zähen Masse, welche an der Luft Feuchtigkeit anzieht, und erst schmutzig-grün und dann blau wird. Auch Zinnchlorür reducirt die blaue Farbe dieser Säuren, wenn man die Mischung erwärmt.

Die Verbindung, welche die blauen Säuren mit der Wolle, die dabei gefärbt wird, eingehen, hat in sofern Analogie mit den Salzen, dass die Wolle aus dieser Verbindung durch Salzbasen abgeschieden wird, ohne dass sie im Stande ist,

diese von den blauen Säuren zu trennen. Desshalb wird die Wolle in einer blauen Auflösung, die mit einer Salzbasis gesättigt ist, nicht gefärbt, wie lange man sie auch mit derselben digerirt. Wenn man aber eine Säure, selbst eine der schwächeren, z. B. Essigsäure, hinzusetzt, so wird die Wolle gefärbt, die Essigsäure verbindet sich mit der Basis in der Flüssigkeit, und die blauen Schwefelsäuren vereinigen sich mit der Wolle. Durch Kochen mit Wasser, und auch mit Alkohol, kann eine Portion von den beiden blauen Säuren aus der Wolle gezogen werden.

Eine ähnliche Verwandtschaft, wie zur Wolle, haben diese blauen Säuren auch zur gut ausgebrannten Pflanzenkohle, oder noch mehr zur Blutlaugenkohle. Digerirt man die saure Auflösung in Schwefelsäure mit Blutlaugenkohle, so verliert sie ihre Farbe, und die ungefärbte Säure bleibt allein in der Flüssigkeit. Die Kohle kann durch Auswaschen mit kaltem Wasser von dieser Säure befreit werden, und alsdann lassen sich die blauen Säuren mit kohlensaurem Alkali ausziehen. Setzt man dann eine freie Säure hinzu, so verbindet sich diese mit dem Alkali, und die blauen Säuren werden wieder von der Kohle aufgenommen.

*Indigblau - schwefelsaure - und unterschwefelsaure Salze.* Diese Salze erhält man auf mehrere Arten. Am reinsten und besten erhält man sie, wenn man jede der Säuren für sich mit der erforderlichen Basis sättigt. Sie sind nicht als Doppelsalze anzusehen. Der Farbstoff nimmt keinen Theil der Säure auf, sondern ist in dem Salze ungefähr so enthalten, wie Krystallwasser in wasserhaltigen Salzen. Dass dem so ist, ersieht man leicht daraus, dass, wenn man das blaue schwefelsaure Barytsalz durch Kochen mit concentrirter Salpetersäure zersetzt, und die Flüssigkeit alsdann verdünnt und filtrirt, sie nicht von Chlorbarium gefällt wird, welches nothwendig geschehen müsste, wenn das Salz eine Verbindung von schwefelsaurem Baryt mit schwefelsaurem Indigblau wäre. Ob der Farbstoff in allen blauen Salzen in demselben bestimmten Verhältnisse zur Säure stehe, habe ich nicht mit Sicherheit ausmachen können; aber es scheint der Fall zu sein. Fällt man eine Auflösung von dem durch Sättigung der gemischten sauren blauen Lösung mit Kali erhaltenen, schwefelsauren Kali mit essigsaurem Blei, so erhält man oft

eine blaue Flüssigkeit, welche durch einen weitern Zusatz von Bleisalz nicht gefällt wird. Es sieht also aus, als wäre hier ein Theil des Farbstoffs aus dem Bleisalze abgeschieden und dem essigsauren Kali überlassen; wenn man aber den Ueberschuss des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoffgas fällt, und die Flüssigkeit, nach der Reoxydation, verdunstet, so wird sie purpurroth, zum Beweise, dass diese blaue Farbe vom Indigpurpur herrührt. — Die Auflösung dieser Salze ist beim Hindurchsehen roth, wenn man sie gegen die Sonne oder das Licht einer Kerze betrachtet. Von ein wenig eingemengtem Präcipitat verschwindet diese. Ebenso durch einen einzigen Tropfen einer Lösung von einem Kupfersalze, sogar von einem Zinksalze, von welchem jedoch eine grössere Menge erforderlich ist. Freie Säure stellt das Roth wieder her. Im zusückgeworfenen Lichte behält die Flüssigkeit ihr Ansehen ganz unverändert.

Der blaue Farbstoff in den Salzen wird noch leichter, als in den Säuren reducirt, und am allerleichtesten, wenn ein Ueberschuss von Basis hinzukommt. Dann scheidet er sich von dem Salze ab, und stellt im reducirten Zustande einen elektronegativen Körper gegen die überschüssige Basis vor, welcher durch Oxydation wieder in Blau übergeht. Bei überschüssiger Basis wird das lösliche Blau von allen Stoffen reducirt, welche das unlösliche reduciren. Am besten sieht man die Verschiedenheit in der Leichtigkeit der Reduction, je nachdem die Flüssigkeit neutral oder alkalisch ist, wenn man schwefelsaures Eisenoxydul als Reductionsmittel anwendet. Dieses Salz kann man in einer neutralen blauen Flüssigkeit auflösen und damit erhitzen, ohne dass sie reducirt wird. Man kann einen grossen Theil des Eisenoxyduls mit einem Alkali niederschlagen, ohne dass die Flüssigkeit ihre Farbe verliert, aber sobald alles Oxydul gefällt ist, und ein Ueberschuss von Alkali hinzukommt, geschieht die Reduction augenblicklich. Setzt man nun eine freie Säure hinzu, welche das Gefällte wieder auflöst, so wird die Flüssigkeit bald blau. Vermischt man die Lösung eines Indigblau-Salzes mit einer Lösung von Schwefelkalium oder Schwefelcalcium im Maximum (Hepar), so wird augenblicklich Schwefel gefällt, und eine Portion der Hepar, auf Kosten der blauen Farbe, in schwefelsaures Salz verwandelt. Schwefelcalcium im Mi-

nimum reducirt die Farbe auch und verwandelt sich in Gyps, aber ohne Fällung von Schwefel. Alle diese reducirten Flüssigkeiten werden an der Luft sehr rasch blau, wenn sie nicht den reducirenden Stoff aufgelöst enthalten, z. B. wenn die Reduction mit Eisenvitriol und Kalk geschieht; wenn aber ein Ueberschuss des reducirenden Stoffs in der Flüssigkeit gelöst ist, so wird sie nur an der Oberfläche blau, oder, wenn man Luft hineinbläst, durch und durch; nach einer Weile reducirt sie sich aber wieder und wird gelb. Lässt man sie an offener Luft stehen, so ist die Oberfläche beständig blau, bis zur Tiefe einer halben Linie, welches, wenn das Reductionsmittel anfängt, völlig oxydirt zu werden, sich allmälig nach unten fortpflanzt. Wenn eine Mischung eines blauen Salzes mit Zinnchlorür der Luft überlassen wird, so fällt daraus allmälig ein weisses Pulver, welches Zinnoxyd ist, mit reducirtem Farbstoff, der aber zugleich eine Veränderung in der Zusammensetzung erlitten hat, und an der Luft nur grün wird. Die Farbe dieser reducirten Auflösungen ist von verschiedener Nüance. Wenn die Flüssigkeit sauer ist, so ist sie so blassgelb, dass sie, im verdünnten Zustande, beinahe farblos erscheint. Die neutralen Lösungen werden gelb, und die, welche einen Ueberschuss an Basis haben, werden brandgelb. Die Auflösungen von Eisenoxyd- und Kupferoxydsalzen stellen die blaue Farbe augenblicklich wieder her, und das Metallsalz geht in Oxydulsalz über. Wird die Auflösung eines reducirten Salzes im luftleeren Raum verdunstet, so hinterlässt sie einen trocknen dunklen Rückstand, welcher, gerieben, dunkelgelb, und, auf mehrere Tage der Luft ausgesetzt, blau wird.

Die blauen Salze schmecken schwach salzig, aber stark nach Indigo. Je nach den Säuren haben sie verschiedenartige Eigenschaften, obgleich sie im Ganzen grosse Aehnlichkeit mit einander besitzen. Die schwefelsauren Salze mit alkalischer Basis werden aus ihrer Lösung zum grossen Theile von der Basis des ungefärbten schwefelsauren Salzes gefällt, oder sogar von anderen Salzen, und sie sind schwach oder gar nicht in Alkohol von 0,84 löslich. Die unterschwefelsauren Salze der nämlichen Basen werden nur höchst unbedeutend von dem ungefärbten Salze oder von anderen Salzen gefällt, und lösen sich in Alkohol von 0,84. Die blauen

schwefelsauren Salze mit feuerfestem Alkali oder Erde zur Basis schmelzen nicht, geben Wasser, ertragen starke Hitze, ohne dass das Blau in ihnen zersetzt wird, geben endlich Ammoniak, theils freies, theils kohlensaures, Cyanammonium, schwache Spur von flüchtigem Oele, und endlich bildet sich Kohlensäure und die Basis bleibt geschwefelt zurück. Das Ammoniaksalz schmilzt und schwillt auf wie Borax, erträgt starke Hitze, ohne zersetzt zu werden, und obgleich die Masse kohlig aussieht, löst sie sich doch hernach oft zu einer blauen Flüssigkeit auf. Es wird schwefligsaures Ammoniak sublimirt. Blaue unterschwefelsaure Salze gaben bei recht gelinder Hitze schwefligsaures Gas. Der blaue Farbstoff bleibt dabei unzerstört; in einer höheren Temperatur verändert er sich und wird grün, welches man indess erst nach der Wiederauflösung bemerkt, und endlich sublimirt sich schwefelsaures Ammoniak, und bei stärkerer Hitze bleibt die Basis geschwefelt zurück. Beide Klassen von Salzen, im Zustande der Reinheit, lassen, nach dem Verdunsten zur Trockne, nichtkrystallisirte Massen zurück, welche einen starken, fast metallischen Kupferglanz besitzen, der den des unlöslichen Indigblau's übertrifft.

*Indigblau-schwefelsaures Kali* erhält man, wenn man die blaue Wolle mit etwas kohlensaurem Kali auszieht, und die verdunstete Salzlösung mit Weingeist vom unterschwefelsauren Salze befreit, auch hernach mit Essigsäure und Alkohol vom kohlensauren Kali, falls es im Ueberschusse zugesetzt gewesen ist. Sättigt man die reine blaue Schwefelsäure mit kohlensaurem Kali, und setzt dies ein wenig in Ueberschuss hinzu, so gesteht sie zu einer Gallerte. Dies Salz wird gewöhnlich im Grossen aus dem im Handel vorkommenden Indigo bereitet, indem man diesen im 10fachen seines Gewichts ganz concentrirter englischer Schwefelsäure auflöst, die Lösung nach 24 Stunden mit dem 10fachen ihres Volumens Wasser verdünnt, und durch Papier filtrirt. Wenn man dann die saure Flüssigkeit bis zu einem gewissen Grade mit kohlensaurem Kali sättigt, so entsteht ein blauer Niederschlag, welcher dieses Salz darstellt, das von dem zugleich gebildeten ungefärbten schwefelsauren Salze ausgefällt worden ist. Derselbe Niederschlag wird auch gebildet, wenn man die saure Flüssigkeit mit andern Kalisalzen (Salpeter ausge-

nommen, welcher die Farbe zerstört) ohne vorhergegangene theilweise Sättigung vermischt. Das blaue unterschwefelsaure Kali bleibt in der Lösung. Den Niederschlag bringt man auf ein Filtrum, lässt ihn gut abtröpfeln und presst ihn sodann aus. Crum schreibt vor, ihn von der Mutterlauge durch Auswaschen mit einer Lösung von 4 Theilen essigsaurem Kali in 100 Theilen Wasser zu befreien, und alsdann das essigsaure Salz mit Alkohol wegzunehmen. Feucht ist er voluminös, aber beim Trocknen fällt er zusammen und wird kupferglänzend. Er löst sich leicht in siedendheissem Wasser, und fällt beim Erkalten zum Theil daraus in Form von Flocken nieder, wenn die Lösung gesättigt ist. Kaltes Wasser löst $1/140$ auf, und wird so tief blau, dass es undurchsichtig ist. Verdunstet, lässt die Lösung eine kupferglänzende Masse zurück, wie zuvor. Bergman nannte dieses Salz *präcipitirten Indigo*, und hielt es für den Farbstoff des Indigo's, der aus der Säure wieder niedergeschlagen sei. In Deutschland wird es gewöhnlich *Indigo-Carmin* genannt, in Frankreich, weit passender: *indigo soluble*, und Crum, welcher zuerst zeigte, dass es eine Verbindung von Salz mit Indigo im löslichen Zustande ist, und, dass es, statt des Kalisalzes, auch schwefelsaures Natron oder schwefelsaures Ammoniak enthalten kann, nannte den Farbstoff darin *Caerulin* (von caeruleus, blau) und die Salze *caeruleo-sulphates*.

*Indigblau-schwefelsaures Natron* und *schwefelsaures Ammoniak* gleichen dem vorhergehenden Salze, werden aber weniger vollständig gefällt. Die Bereitung ist ebenfalls dieselbe. Das Ammoniaksalz ist weit löslicher, als das Kali- und Natronsalz.

*Indigblau-unterschwefelsaures Kali, Natron* und *Ammoniak* erhält man am besten durch Ausziehung der blauen Wolle mit kohlensaurem Alkali, welches man in so nahe wie möglich abgepasster Menge hinzusetzt, um die Wirkung des Alkali's auf die Wolle zu verhindern. Man verdunstet das Salz und zieht das unterschwefelsaure mit wasserhaltigem Alkohol aus. Nach dem Trocknen gleicht es dem schwefelsauren Salze. Aus der sauren Auflösung von Indigo in rauchender Schwefelsäure erhält man, nach Sättigung mit kohlensaurem Alkali, wenig blaues schwefelsaures, aber viel blaues unterschwefelsaures Salz, verunreinigt durch die Ver-

bindung der übrigen Bestandtheile des Indigo's mit Schwefelsäure, und bisweilen mit Unterschwefelsäure und Alkali, wodurch diese Farbe gewöhnlich in bedeutendem Grade verschlechtert wird.

*Indigblau-schwefelsaure Baryterde* wird in Form eines dunkelblauen, flockigen Stoffs gefällt, wenn man das Kalisalz mit Chlorbarium vermischt; es ist nicht ganz unlöslich in Wasser, und färbt das Waschwasser stets bläulich. In siedendem Wasser löst er sich zu einer dunkelblauen Flüssigkeit, die beim Erkalten das Salz in grossen dunkelblauen Schuppen absetzt. Es wird nicht durch einen geringen Zusatz von Schwefelsäure gefällt. Die schwefelsaure Baryterde hat grössere Verwandtschaft zu diesem Farbstoffe, als irgend ein anderes Salz, und nimmt ihn auch aus den blauen unterschwefelsauren Salsen auf, so dass, wenn man zu einem blauen unterschwefelsauren Salze Schwefelsäure hinzusetzt, und Chlorbarium eintröpfelt, oder auch umgekehrt, sich blaue schwefelsaure Baryterde niederschlägt, wodurch man endlich den Farbstoff ganz ausfällen kann. Dies erfordert jedoch einen Ueberschuss von schwefelsaurer Baryterde, und wenn der Niederschlag zu Anfange dunkelblau ist, wird er am Ende nur mittelblau. Das für ein unterschwefelsaures gehaltene Salz bleibt dann fast farblos in der Flüssigkeit zurück. Sogar schon gefällte schwefelsaure Baryterde färbt sich in der Auflösung eines blauen Salzes, wenn man es mit ihr digerirt, wird aber nur hellblau.

*Indigblau-unterschwefelsaure Baryterde* erhält man am besten, wenn man ein lösliches blaues unterschwefelsaures Salz in concentrirter Auflösung mit Chlorbarium in Ueberschuss vermischt. Die unterschwefelsaure Baryterde schlägt sich in dunkelblauen Flocken nieder, welche man auf ein Filtrum bringen, und von der Flüssigkeit durch Auspressen befreien kann. Sie lösen sich leicht in reinem Wasser, und die Lösung gibt nach Verdunstung einen kupferglänzenden Ueberzug. Versucht man, dieses Salz durch Sättigung der gemischten sauren Auflösung mit kohlensaurem Baryt zu bereiten, so nimmt die schwefelsaure Baryterde allen Farbstoff auf.

*Indigblau-schwefelsaure Kalkerde* erhält man, wenn man die gemischte blaue Auflösung in Schwefelsäure, ver-

dünnt mit dem 40 bis 50fachen ihres Volumens Wasser, mit gepulvertem weissen Marmor reibt, bis die Flüssigkeit neutral ist, dann filtrirt und die unlösliche Gypsmasse, welche im Anfange hellblau ist, so lange wäscht, bis sie roth aussieht. Die Lösung wird zu einer grössern Consistenz verdunstet, und dann mit Alkohol vermischt, wodurch ein flokkiger, beim Hindurchsehen rother Stoff gefällt wird, den man auf ein Filtrum bringt und mit Weingeist wäscht. Dieser ist das blaue schwefelsaure Kalksalz. Es ist löslicher in Wasser, als ungefärbter Gyps, und die Lösung verdunstet, setzt es wieder in blauen Flocken ab, und trocknet zu einer dunkelblauen, in's Purpurfarbene spielenden Haut ein. Trocknet man es ein, ohne dass man es auflöst, so zieht sich die Farbe mehr in's Purpurfarbene. Aus der Lösung eines indigblau-unterschwefelsauren Salzes, vermischt mit Chlorcalcium, fällt Schwefelsäure oder schwefelsaures Alkali farblosen Gyps.

*Indigblau-unterschwefelsaure Kalkerde* erhält man, wenn man die blaue Lösung, aus der das vorhergehende Salz mit Alkohol gefällt worden ist, zur Trockne verdunstet. Es hat einen besonders schönen Kupferglanz, und löst sich leicht in Wasser und Weingeist. Wenn die weingeistige Lösung mit gleichfalls in Weingeist gelöstem essigsauren Bleioxyd gefällt wird, so ist der Niederschlag ein Doppelsalz von blauer unterschwefelsaurer Kalkerde und Bleioxyd, aus welchem das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoffgas abgeschieden werden kann, wo dann saure indigblau-unterschwefelsaure Kalkerde zurückbleibt, die indess sehr schwach auf Säure reagirt und gar nicht sauer schmeckt.

*Indigblau-schwefelsaure Talkerde* ist leicht löslich in Wasser, und wird durch einen Ueberschuss von schwefelsaurer Talkerde in der Flüssigkeit nicht gefällt. Das *unterschwefelsaure* Salz verhält sich ebenso. Sie werden mittelst Alkohol von einander geschieden. Sie werden nicht feucht an der Luft.

Die *Thonerde-Salze* sind beide in Wasser löslich, und trocknen ein, wie die vorhergehenden. Wenn man die Lösung eines blauen Salzes mit einem Thonerde-Salze vermischt und ein wenig kaustisches Ammoniak hinzusetzt, so fällt ein basisches Thonerde-Salz von der blauen Säure nieder, welches,

ches, im Fall es nicht mit basischem ungefärbten Salze vermischt ist, dunkelblau, pulverförmig, und nach dem Trocknen schwarzblau ist. Setzt man Alkali in Ueberschuss hinzu, so wird die farbige Säure wieder ausgezogen. Wenn man die blauen Salze aus Indigo bereitet, wie er im Handel vorkommt, so bleibt die Lösung, aus der das basische blaue Salz gefällt ist, grün im Reflexe und roth beim Hindurchsehen, und wenn man Alkali in Ueberschuss hinzusetzt, so bleibt das Blau in der Lösung und der Niederschlag wird grün.

*Indigblau-schwefelsaures Bleioxyd* wird gefällt mit einer Lösung von Bleizucker aus einer Lösung des blauen Kalisalzes, ist flockig, dunkelblau, und in geringem Grade in Wasser löslich, so dass dieses beim Auswaschen sich schön blau färbt. Nach dem Trocknen ist es schwarzblau. Wird ein blaues schwefelsaures Salz mit basisch essigsaurem Bleioxyde gefällt, so erhält man basisch indigblau-schwefelsaures Bleioxyd, das mit hellblauer Farbe niederfällt, und im Trocknen dunkler wird. Aus den Lösungen der mit einem löslichen Bleisalze gemischten blauen unterschwefelsauren Salze fällt Schwefelsäure farbloses schwefelsaures Bleioxyd.

*Indigblau-unterschwefelsaures Bleioxyd* erhält man am besten auf die Weise, dass man eine Lösung des Ammoniaksalzes in Alkohol mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol fällt. Es ist ein blaues Pulver, das sich langsam aber vollständig in Wasser löst, und welches auch in geringer Menge von Alkohol aufgenommen wird. Es schmeckt zusammenziehend, aber nicht im geringsten süss. Man erhält dieses Salz auch, wenn man die gemischte saure blaue Auflösung in Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, mit kohlensaurem Bleioxyd bis zur völligen Sättigung reibt, filtrirt, mit Wasser so lange auslaugt, als die Flüssigkeit blau durchgeht, und darauf zur Trockne abdunstet. Man erhält indess dabei eine Portion von schwefelsaurem Salze eingemengt. Basisch erhält man dieses Salz durch Fällung mit basisch essigsaurem Bleioxyde.

Die Verbindungen der übrigen Basen mit den blauen Säuren habe ich nicht untersucht.

Der Farbstoff in diesen Salzen ist nicht mit einer so starken Verwandtschaft an die Schwefelsäuren gebunden, dass er nicht zu anderen Salzen übergehen könnte. Wenn

man so z. B. die Auflösung eines unterschwefelsauren Salzes mit einer Lösung von Chlorbarium vermischt, und alsdann phosphorsaures oder kohlensaures Natron zusetzt, so wird phosphorsaurer oder kohlensaurer Baryt von hellblauer oder höchstens mittelblauer Farbe gefällt. Mischt man Chlorcalcium zu einer blauen Lösung, so fällt phosphorsaures Natron einen schön blauen phosphorsauren Kalk. Kohlensaures Alkali fällt kohlensauren Kalk mit einer schwächer blauen Farbe, die durch's Auswaschen nicht fortgeht. Schwerlösliche Talkerdesalze fallen farblos nieder. Mischt man die Auflösung eines blauen unterschwefelsauren Salzes mit essigsaurem Bleioxyd oder mit Gerbstoff, so entsteht kein Niederschlag; mischt man sie aber mit beiden zugleich, so fällt ein gerbstoffhaltiges blaues Bleioxyd nieder, das den grössten Theil des Farbstoffs mit sich gezogen hat. Es ist möglich, dass eine solche Verpflanzung des Farbstoffs auf andere schwerlösliche Salze in Zukunft ein Resultat von praktischer Anwendung geben kann.

Das lösliche Indigblau ist eine ebenso veränderliche und unbeständige Farbe, wie die vegetabilischen Saftfarben. Das Sonnenlicht, die Wärme, Salpetersäure, kaustische Alkalien verändern es durch ihre Einwirkung. Hierbei entsteht aus dem Indigblau ein anderer Körper, der mit der Säure in Verbindung bleibt, und damit eine neue Säure bildet. Die Anzahl der bestimmten Modificationen von Indigblau mit Schwefelsäure oder Unterschwefelsäure ist gross. Ich habe 5 oder 6 verschiedene gefunden. Sie sind gewöhnlich gefärbt, und einige besitzen eine schöne Farbe. Ich habe sie jedoch nur erst flüchtig untersucht.

Verdunstet man eine Auflösung von indigblauunterschwefelsaurer Baryterde im Wasserbade zur Trockne, so wird sie während des Eintrocknens grün und viel leichter löslich im Wasser, als vorher, und auch in Alkohol löslich. Diese grüne Verbindung enthält eine eigenthümliche Säure, die ich vorläufig *Viridinschwefelsäure* (von viridis, grün) nennen will. Die Auflösung des grünen Barytsalzes wird durch basisches essigsaures Bleioxyd, aber nicht durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt. Der Niederschlag ist graugrün, etwas löslich im Wasser, so dass die gefällte Flüssigkeit noch grünlich ist, und die Waschwasser dieselbe Farbe annehmen.

Wird der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man eine grüne Flüssigkeit, worin die neue Säure sich aufgelöst befindet, die nach dem Verdunsten als eine nicht krystallisirende, grüne, harte, gummiähnliche Masse zurückbleibt, welche stark sauer reagirt, und sich langsam aber vollständig in wasserfreiem Alkohol auflöst. Die Lösungen dieser Säure sind bei auffallendem Lichte grün, bei durchfallendem aber dunkelroth. Diese Säure ist die erste Uebergangsstufe zu der folgenden, welche durch den Einfluss freier kaustischer Alkalien oder alkalischer Erden entsteht. Man erhält sie am besten durch Behandlung des indigblauschwefelsauren Kali's mit Kalkwasser.

Wird 1 Theil indigblauschwefelsaures Kali in 50 Th. Kalkwassers aufgelöst und in einem bedeckten Gefäss erhitzt, so wird die Flüssigkeit zuerst grün, erhält aber beim Sättigen der Kalkerde ihre blaue Farbe wieder. Nach einer Weile der Digestion zieht sich die Farbe der Lösung in's dunkelpurpurrothe, beim Erkalten wird sie aber grün. Ist die Digestion aber einige Stunden lang fortgesetzt, so bleibt die Flüssigkeit beim Erkalten purpurroth. Beim Filtriren der in einem bedeckten Gefässe erkalteten Flüssigkeit bleibt dunkelbraun gefärbte kohlensaure Kalkerde zurück. Fällt man dann den Ueberschuss der Kalkerde mit Kohlensäuregas, verdunstet die Flüssigkeit zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, so färbt sich dieser roth, löst aber nur wenig auf. Durch Bleizucker wird diese Lösung gelb, während sich ein gelber Niederschlag bildet, der eine von den Säuren enthält, die weiter unten erwähnt werden sollen. Der in Alkohol unlösliche Rückstand liefert bei der Behandlung mit Wasser eine schöne, aber etwas dunkelpurpurrothe Lösung, die mit neutralem essigsauren Bleioxyd einen braunrothen Niederschlag bildet, der ein Bleioxydsalz ist, welches eine neue Säure enthält, die ich *Purpurinschwefelsäure* nennen will. Diese, durch Schwefelwasserstoff von dem Bleioxyd getrennte, Säure löst sich in Wasser mit schöner purpurrother Farbe, und bildet nach dem Wegdunsten des Wassers eine braune, harte, nicht krystallisirende Masse. Die Lösung dieser Säure und ihres Kalisalzes in Wasser hat bei einer gewissen Verdünnung eine Farbe, die beinahe mit der von übermangansaurem Kali verglichen werden kann.

Ihr Bleisalz ist nicht vollkommen unlöslich in Wasser, daher das Waschwasser blassroth durchgeht, und die Flüssigkeit, woraus es mit Bleizucker gefällt ist, ihre röthliche Farbe nicht verliert. Mit Bleioxyd im Ueberschuss bildet sie aber ein blassrothes Salz, welches im Wasser unlöslich ist. Auf diese Weise kann man mit Bleiessig wieder gewinnen, was in dem Waschwasser aufgelöst wird.

Die mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällte Flüssigkeit gibt mit Bleiessig einen grauen Niederschlag, der aus purpurinschwefelsaurem und viridinschwefelsaurem Bleioxyd besteht. Die ausgefällte Flüssigkeit ist grünlich und gibt, nachdem man daraus das Bleioxyd mit Schwefelsäure ausgeschieden hat, eine farblose Flüssigkeit, die beim Verdunsten gelb wird, und einen dunkelgelben Rückstand hinterlässt, aus welchem Alkohol essigsaures Kali auszieht und sich dabei gelblich färbt. Der Rückstand ist in Alkohol wenig löslich, aber löslich in Wasser, mit Zurücklassung einer absatzähnlichen Substanz, die ein Kalksalz mit einer Säure enthält, welche beim Erhitzen zerstört wird, wobei Gyps und Schwefelcalcium zurückbleiben. Diese Säure ist in abgeschiedener Gestalt noch nicht untersucht worden.

Wird indigblauschwefelsaures Kali auf die eben angeführte Weise, aber in einem offenen Gefässe, mit Kalkwasser behandelt, so durchläuft die Lösung die Farben von Grün bis zum Purpurroth, worauf sie völlig roth und am Ende rein gelb wird. Sucht man den Punct zu treffen, wo die Flüssigkeit roth ist, was durch einen beschränkten Zutritt der Luft möglich ist, sättigt dann die Kalkerde mit Kohlensäure, und verdunstet die Flüssigkeit, so erhält man einen dunkelbraungelben, ins Grüne ziehenden Rückstand, woraus Alkohol von 0,82 eine gelbe Verbindung auszieht, während der Rückstand immer mehr roth wird. Bleizucker fällt aus der Lösung in Alkohol ein citronengelbes Bleisalz und lässt die Lösung roth zurück.

Dieses gelbe Bleisalz ist in Wasser unlöslich und liefert beim Behandeln mit Schwefelwasserstoff eine gelbe Lösung, die eine neue Säure enthält, welche ich *Flavinschwefelsäure* (von *flavus*, gelb) nennen will, und welche beim freiwilligen Verdunsten an den Kanten der Flüssigkeit in gelben Dendriten anschiesst. Sie hat einen stark sauren Geschmack

und röthet sehr stark das Lackmuspapier. In geringer Menge wird diese Säure mit der Purpurinschwefelsäure gebildet, und kann aus deren Salzen mit Alkohol davon abgeschieden werden.

Der rothe, in Alkohol unlösliche Rückstand wird von Wasser mit schön rother Farbe aufgelöst. Seine Auflösung wird nicht durch neutrales essigsaures Bleioxyd gefällt, gibt aber mit Bleiessig einen blassrothen Niederschlag. Derselbe Niederschlag wird aus der rothen Alkohollösung, aus welcher Flavinschwefelsäure gefällt worden ist, erhalten. Schwefelwasserstoff scheidet daraus eine rothe Säure, die nach dem Verdunsten extractähnlich ist, und woraus wasserfreier Alkohol eine rothgelbe Säure auszieht, die ich *Fulvinschwefelsäure* (von *fulvus*, rothgelb) nennen will; sie bleibt nach dem Verdunsten als eine dunkelgelbe, durchscheinende, nicht krystallinische Masse zurück. Das in Alkohol Unlösliche ist eine andere Säure, welche ich *Rufinschwefelsäure* (von *rufus*, roth) nennen werde. Diese Säure löst sich in Wasser mit schön rother Farbe, und bildet nach dem Verdunsten eine undurchsichtige, dunkelrothe, nicht krystallisirende Masse. Sie schmeckt sauer und röthet stark das Lackmus. Die Fulvinschwefelsäure unterscheidet sich von der Flavinschwefelsäure dadurch, dass sie nicht krystallisirbar ist, so wie auch durch ihr Bleisalz, welches sowohl in Wasser als auch in Alkohol leicht löslich ist. Die Rufinschwefelsäure unterscheidet sich von der Purpurinschwefelsäure, dass das Bleisalz der ersteren in Wasser und Alkohol leichtlöslich, das der letzteren darin beinahe unlöslich ist.

Die mit Bleiessig gefällte Flüssigkeit ist noch gelb, und sie enthält wahrscheinlich dieselbe gelbe Säure, welche bei der Bereitung der Purpurinschwefelsäure ungefällt zurückbleibt, aber es ist nicht untersucht, ob sie Fulvinschwefelsäure oder noch eine andere, davon verschiedene Säure ist.

Mit der Zeit wird die Indigschwefelsäure in ihrer Auflösung gebleicht, was aber dabei gebildet wird ist nicht untersucht. Durch ein wenig Salpetersäure wird sie unter Entwickelung von wenig Stickoxydgas sogleich gelb. Es ist aber nicht untersucht worden, ob sich dabei eine von den jetzt erwähnten gelben Säuren, oder eine davon verschiedene, erzeugt.

Der *Indigpurpur* oder richtiger die *Phönicinschwefelsäure*, ist eine Abänderung des löslichen Indigblau's, welche sich allemal bildet, wenn man unlösliches Indigblau mit englischer Schwefelsäure behandelt und nach ein Paar Stunden mit dem 40fachen ihres Volumens Wasser verdünnt; auch kann man Nordhäuser Schwefelsäure anwenden, wenn man die Lösung sogleich mit Wasser verdünnt. Es scheint ein intermediärer Körper zu sein, worin sich das unlösliche Indigblau verwandelt, ehe es in lösliches Indigblau übergeht, und es verschwindet meistens, wenn die Einwirkung der Saure verlängert wird, oder mit Hülfe von Wärme geschieht. Es ist schwerlöslich, man möchte sagen unlöslich, in der verdünnten sauren Flüssigkeit, und bleibt auf dem Filtrum als ein dunkelblauer Ueberzug, welcher sich allmälig mit blauer Farbe in dem Waschwasser auflöst. Desshalb muss das Waschwasser, auf die schon genannte Weise, besonders aufgefangen werden. Dieses Waschwasser enthält nun, neben einer Portion nicht abgeschiedener Indigblau-Schwefelsäure, eine Verbindung von Schwefelsäure, und möglicherweise auch von Unterschwefelsäure mit Indigpurpur. Abgedunstet lässt es einen blauen, im reinen Wasser löslichen Rückstand, welcher sich im Aeussern nicht von der Indigblau-Schwefelsäure unterscheidet, und welcher fest und dunkelblau wird. Wenn man zu der Auflösung desselben in Wasser ein Salz hinzusetzt, das sich in ihr löst, so wird die Flüssigkeit trübe, und es setzt sich ein flockiger, purpurfarbener Stoff ab, welchen man auf ein Filtrum bringen, und mit einer Lösung des zur Fällung angewandten Salzes waschen kann. Dieser purpurfarbene Niederschlag ist eine Verbindung von Schwefelsäure, Indigpurpur und der Basis des zugesetzten Salzes, er hat, mit allen Basen, ein gleiches Ansehen, aber eine bedeutend verschiedene Löslichkeit in Wasser. So fällen Natron- und Ammoniaksalze die purpurfarbene Verbindung nur so weit, bis die Flüssigkeit nur $^1/_{80}$ aufgelöst enthält, Kalisalze bis $^1/_{100}$, Salze von Talkerde, Zinnoxyd und Kupferoxyd bis $^1/_{1000}$, schwefelsaures Eisenoxydul bis $^1/_{3000}$ und Alaun oder Chlorcalcium bis $^1/_{8000}$. Wenn man die Verbindung mit dem Ammoniaksalze erhitzt, so wird, unter Entwickelung eines rothen Gases, eine Portion Indigblau sublimirt, welches indess nicht ganz dem sublimirten Indigblau

gleicht, und vielleicht Indigpurpur im isolirten Zustande ist. Es hat zuweilen in den untersten Kanten eine glänzende grüne Farbe, gleich den Flügeln der spanischen Fliegen, und wird beim Glätten braun, aber nicht kupferglänzend. Die Salze der feuerfesten Basen halten es zurück. Zugleich wird schwefligsaures Gas entwickelt, und schwefligsaures Ammoniak sublimirt. Die Purpursalze lösen sich besser in Alkohol, als in Wasser, und die Lösung ist auch dort blau; die, welche Kalkerde, Talkerde, Zinkoxyd, Eisenoxydul und Kupferoxyd zur Basis haben, lösen sich so unbedeutend in Wasser, dass dasselbe, wenigstens bei den drei letzteren, kaum gefärbt wird. Uebergiesst man sie mit concentrirter Schwefelsäure, besonders mit der rauchenden, so lösen sie sich auf, und nachdem die Einwirkung eine Weile gedauert hat, ist der Purpur in lösliches Indigblau verwandelt. Wenn man die löslichen Purpursalze mit Schwefelwasserstoff in der Wärme behandelt, oder mit Eisenvitriol und Kalkhydrat, oder freiem Alkali, so erleidet der Purpur eine ähnliche Reduction zum Gelben, wie das Indigblau, und oxydirt sich wieder zu einer blauen Flüssigkeit, welche bei Hinzumischung eines fällenden Salzes Purpur absetzt. Die Auflösung des Purpurs färbt dadurch Wolle schwach blau, ohne alle Farbe zu verlieren. Dies Blau rührt wahrscheinlich von unabgeschiedenem blauen Farbstoffe her. Zusatz von Säure befördert die Färbung nicht.

Der rothe Gyps, welcher nach Sättigung der sauren blauen Lösung mit Kalk und nach Auswaschung zurückbleibt, hat seine Farbe von purpurfarbenem Gyps. Man kann viel von dem ungefärbten abscheiden durch Zersetzung mit kohlensaurem Alkali, durch Auswaschung und Auflösung des kohlensauren Kalks in Salzsäure. Der Rückstand ist dunkel purpur gefärbt, und der Alkohol zieht beim Sieden das reine Purpursalz aus, obgleich dazu sehr viel Alkohol gehört.

Wenn man Indigo, so wie er im Handel vorkommt, mit dem 10fachen seines Gewichts Schwefelsäure behandelt, und nach drei Stunden die Mischung mit Wasser verdünnt, so bleibt auch eine blaue Masse auf dem Filtrum, welche, in reinem Wasser gelöst, mit Salzen Purpur gibt, aber von viel dunklerer und unangenehmer Farbe.

Der Indigpurpur ist zuerst von Crum entdeckt und be-

schrieben worden, welcher ihn von φοινιξ, purpurfarben, Phoenicin genannt hat.

Nachdem ich nun die hauptsächlichsten Eigenschaften und Veränderungen des blauen Farbstoffs im Indigo durchgegangen habe, bleiben noch einige Worte über seine Zusammensetzung zu sagen übrig. Sie ist von L. Royer und Dumas, von Crum und von Ure untersucht worden, mit Resultaten, die sich zwar einander nähern, die aber nicht so hinreichend mit einander übereinstimmen, dass die genaue Zusammensetzung als bekannt angenommen werden könnte. Ihre Resultate sind in folgender Aufstellung enthalten:

| | Le Royer und Dumas. | | | Crum. | Ure. |
|---|---|---|---|---|---|
| | Sublimirter. | Gewaschener. | Reducirter und wieder oxydirter. | | |
| Kohlenstoff | 73,26 — | 71,71 — | 74,81 — | 73,22 — | 71,37 |
| Wasserstoff | 2,50 — | 2,66 — | 3,33 — | 2,92 — | 4,38 |
| Stickstoff | 13,81 — | 13,45 — | 13,98 — | 11,26 — | 10,00 |
| Sauerstoff | 10,43 — | 12,18 — | 7,88 — | 12,60 — | 14,25 |

Crum fand, dass ein Gran (engl. Gew.) sublimirtes Indigblau (ob frei von Indigroth?) beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,38 engl. C. Zoll Stickgas und 5,762 C. Zoll Kohlensäuregas gab. Das relative Verhältniss ist hier nahe ein 15 mal grösseres Volum Kohlensäuregas, als Stickgas. Legt man dieses Factum, sls die relative Atomen-Anzahl vom Kohlenstoff und Stickstoff bestimmend, der Berechnung von Crum's Analyse zum Grunde, so bekommt man 15 Atome Kohlenstoff, 8 At. Wasserstoff, 2 At. Stickstoff und 2 At. Sauerstoff $= C^{15} N^{2} H^{8} O^{2}$, was in Procenten gibt: 72,63 Th. Kohlenstoff, 3,19 Wasserstoff, 11,36 Stickstoff und 12,82 Sauerstoff.

Dumas hatte unterdessen, seitdem die Methoden zur Bestimmung des Stickstoffgehalts einen höhern Grad von Zuverlässigkeit erreicht hatten, den Indigo noch einmal analysirt und zwar mit folgendem, aus mehreren Analysen erhaltenen Resultate:

| | Sublimirter Indigo. | Mittelzahlen von 5 Analysen. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 71,94 — | 72,80 — | 45 — | 72,34 |
| Wasserstoff | 4,12 — | 4,04 — | 30 — | 3,93 |
| Stickstoff | 10,30 — | 10,80 — | 6 — | 11,13 |
| Sauerstoff | 13,64 — | 12,36 — | 6 — | 12,60 |

Das Atomgewicht = 4760,8. Dumas nimmt es jedoch nur halb so gross an, aus dem Grunde, weil er das Atomgewicht des Kohlenstoffs nur halb so gross, als wir, annimmt, so dass in der vorhergehenden Formel 90 von seinen Kohlenstoff-Atomen enthalten sind. Dadurch erhielt er die Formel $= C^{45} H^{15} N^{3} O^{3}$. Ist dagegen der Indigo nach folgendem Atom-Verhältniss zusammengesetzt:

| | Atome. | | Procente. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 22 | — | 71,84 |
| Wasserstoff | 15 | — | 4,00 |
| Stickstoff | 3 | — | 11,34 |
| Sauerstoff | 3 | — | 12,82 |

so stimmt dieses eben so gut mit der Analyse des sublimirten Indigo's überein, wie Dumas's Berechnung mit den Mittelzahlen. Dann ist das Atomgewicht = 2340,785.

Dumas hat diese Untersuchung jetzt noch einmal aufgenommen, und gibt als Endresultat die Zusammensetzung des Indigo's folgendermaassen an:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 43,0 | — | 16 | — | 73,567 |
| Wasserstoff | 4,0 | — | 10 | — | 3,753 |
| Stickstoff | 10,8 | — | 2 | — | 10,649 |
| Sauerstoff | 12,2 | — | 2 | — | 12,031 |

Sein Atomgewicht ist dann = 1662,44. Es wurde durch die Analyse der Indigschwefelsäure bestimmt, (wobei jedoch Dumas keinen Unterschied zwischen den beiden blauen Säuren macht, indem er sie für einerlei hält). Diese hat er zusammengesetzt gefunden aus $C^{16} H^{10} N^{2} O^{2} + 2\dddot{S}$; sie sättigt eine Quantität Basis, welche der Hälfte der Schwefelsäure entspricht, so dass z. B. das Kalisalz besteht aus $\dot{K}\dddot{S} + (C^{16} H^{10} N^{2} O^{2} + \dddot{S})$. Das Atom der wasserfreien Säure wiegt dann = 2664,77. Dumas betrachtet den Indigo als analog mit Alkohol, und die Indigschwefelsäure als analog mit Weinschwefelsäure. Hierzu wäre es jedoch erforderlich, dass sich bei ihrer Vereinigung mit Basen aus dem Indigo 1 At. Wasser ausscheide, worüber seine Versuche aber nichts entscheiden. Die Analyse des Kalisalzes scheintdamit übereinzustimmen, aber nicht die des Barytsalzes. — Die Phönicinschwefelsäure soll nach seinen Versuchen bestehen aus

2 At. Schwefelsäure und 2 At. Indigo, die zusammen 1 At. Kali oder Baryterde sättigen.

Die Zusammensetzung des reducirten Indigo's hat noch nicht mit Sicherheit erforscht werden können. Nimmt man an, dass die Reduction nur in einer Wegnahme von Sauerstoff bestehe, und die reducirte Substanz also eine niedrigere Oxydationsstufe sei, so würde die Zusammensetzung, unter Voraussetzung, dass eine der citirten Analysen richtig wäre, dadurch ausgemittelt werden können, dass man die beim Blauwerden aufgenommene Quantität von Sauerstoff bestimmt. Dalton gibt an, gefunden zu haben, dass das Indigblau bei seiner Bildung 7 bis 8 Procent seines Gewichtes nach der Oxydation aufnehme. Man darf annehmen, dass dieser Sauerstoff ein Submultiplum vom ganzen Sauerstoffgehalt ist, was nach den von Dalton gefundenen Zahlen nicht mit den Analysen übereinstimmt. Wäre die, aus Crum's Analyse folgende Anzahl von Atomen richtig, und enthielte also das Indigblau nur 2 Atome Sauerstoff, so könnte es bei der Reduction nicht anders, als den halben oder den ganzen Sauerstoffgehalt, d. h. das eine Atom oder alle beide, verlieren. Bei zwei, von mir in dieser Hinsicht angestellten Versuchen erhielt ich Resultate, die von denen von Dalton sehr viel abwichen. Gereinigtes Indigblau wurde bei einem Versuch mit Kalk und Vitriol, und bei dem andern mit kaustischem Kali und Vitriol reducirt und mit der klaren gelben Auflösung zwei Flaschen gefüllt. Es wurden dann Krystalle von schwefelsaurem Kupferoxyd hineinlegt und die Flaschen so verschlossen, dass keine Luft eingeschlossen blieb. Nachdem die Fällung erfolgt war, wurde frisch gekochte Schwefelsäure in grossem Ueberschusse zugegossen, und die gefüllten und verkorkten Flaschen einer gelinden Digestion ausgesetzt. Ich erwähne diese Vorsichtsmaasregeln, um zu zeigen, dass der Einfluss der Luft völlig ausgeschlossen war. Die Schwefelsäure verwandelt das durch den Indigo gefällte Kupferoxyd in unaufgelöst bleibendes Metall und in sich auflösendes Oxyd. Das Gemische wurde filtrirt und aus dem ausgewaschenen Indigo mit einem Gemisch von kaustischem und kohlensaurem Ammoniak das Kupfer ausgezogen, welches hierauf mit Schwefelsäure gesättigt, mit Eisen reducirt, und dann gewogen wurde. Das niedergeschlagene Indigblau

wurde nach dem Trocknen und Wägen verbrannt, und die dabei zurückbleibende Spur von Kupferoxyd mit in Rechnung gebracht. Auf diese Art waren auf 100 Th. bei + 100° getrockneten Indigblau's in beiden Versuchen 18,35 Th. metallisches Kupfer erhalten worden, die 4,65 Th. Sauerstoff entsprechen, welche diese 100 Th. Farbstoff beim Blauwerden aufgenommen hatten. Diese Zahl passt nicht zu Dumas's analytischem Resultat. Eine oder die andere muss unrichtig sein.

Dumas hat auch vom reducirten Indigo eine Analyse mitgetheilt. Nach ihm besteht er nicht aus Indigblau, welches Sauerstoff verloren, sondern aus Indigblau, welches noch 2 At. Wasserstoff aufgenommen hat, analog also zusammengesetzt dem Benzoylwasserstoff, $= C^{16} H^{10} N^2 O^2 + H$. Diese Ansicht hat viel gegen sich. Ich kann mit Zuverlässigkeit sagen, dass die Resultate meiner Versuche, welche ich zur Bestimmung der Menge von Kupfer, die bei dem Uebergange des ungefärbten Indigo's zum Indigblau reducirt wird, anstellte, so fehlerhaft nicht sein können. Auch hat es keine Wahrscheinlichkeit für sich, dass die gelben Verbindungen des reducirten Indigo's mit Salzbasen Verbindungen des Indigblau's mit Metallen sein sollen. Es ist also wahrscheinlich, dass diese Ansicht durch künftige Versuche nicht bestätigt werden wird.

*Verhalten des gewöhnlichen Indigo's und Anwendung desselben.* Nachdem wir nun die Eigenschaften der einzelnen Stoffe durchgegangen haben, die in dem im Handel vorkommenden Indigo enthalten sind, will ich noch Einiges über die allgemeine Behandlung des letzteren anführen.

Wird Indigo erhitzt, so gibt er, wie erwähnt wurde, sublimirtes Indigblau, aber die Sublimation ist von einem ekelhaften, das ganze Zimmer erfüllenden, Geruch begleitet. Er ist das Product von der Zersetzung und Verflüchtigung des Indigbrauns und Indigroths, und letzteres ist es, welches die Ursache des Charakteristischen im Geruch gibt. In Destillationsgefässen erhält man hierbei Wasser, verschiedene Gase, Schwefelammonium, Cyanammonium, kohlensaures Ammoniak, ein dickes, dunkelbraunes Oel, und es bleibt eine poröse, glänzende, stickstoffhaltige Kohle zurück. Das Oel,

die Gase, das Ammoniak und der Schwefel sind Producte von der Zerstörung des Indigbrauns und des Pflanzenleims.

Um auf die Zeuge befestigt werden zu können, wird der Indigo verschiedenen chemischen Operationen unterworfen, die sich in der Kürze in zwei zusammenfassen lassen, nämlich in die Auflösung durch Reduction, und in die Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure.

A. *Auflösung des Indigo's durch Reduction.* Die hierbei gebildeten Auflösungen werden von den Färbern *blaue Küpe* genannt und in die *kalte* und *warme Küpe* getheilt.

1. *Kalte Küpe.* Hiervon gibt es mehrere.

*α. Vitriolküpe.* Die einfachste, schon erwähnte, Art besteht darin, dass man 1 Th. feingeriebenen Indigo mit 3 Th. Kalkerdehydrat und 150 Th. Wasser vermischt und digerirt, und nach mehrstündiger Digestion 2 Th. kupferfreien Eisenvitriol zusetzt. Das Gemische wird dann wohl bedeckt bei $+40^0$ erhalten, bis die Reduction vor sich gegangen ist. Andere Vorschriften zu dieser Küpe sind: 1 Th. Indigo, 2 Th. Pottasche, 2 Th. gebrannten Kalk und 4 Th. Eisenvitriol; oder 1 Th. Indigo, lange mit kaustischer Lauge gekocht, 1½ ungelöschten Kalk und 2 Th. Eisenvitriol; oder 6 Th. Indigo, 4 Th. Pottasche, 20 Th. Kalk und 15 Th. Vitriol; aber bei allen Küpen, wozu kaustischer Kalk gebraucht wird, ist zu erinnern, dass ein Ueberschuss von Kalkerde eine unauflösliche Verbindung mit reducirtem Indigo bildet und dadurch den Farbstoffgehalt der Auflösung vermindert. Das zu färbende Zeug wird in diese Küpe getaucht, wieder herausgenommen und so lange in der Luft gelassen, bis es blau geworden ist, dann wieder eingetaucht, und dies so oft wiederholt, bis das Zeug eine hinlänglich dunkle Farbe bekommen hat. Dabei befestigt sich das neugebildete Indigblau so auf das Zeug, dass es sich nicht wieder auswaschen lässt, und es wird dann von keinen andern Stoffen, als Chlor und Salpetersäure, angegriffen, und bildet daher eine der beständigsten Farben.

*β. Opermentküpe* wird bereitet, indem man 1 Th. feingeriebenen Indigo mit 2 Th. Pottasche und 175 Th. Wasser kocht, und hierauf 1 Th. frischgelöschten Kalk, und zuletzt, nach wieder einige Zeit lang fortgesetztem Kochen, 1 Th. Auripigment zusetzt. Der Schwefel und das Arsenik oxydiren

sich dann auf Kosten des Indigblaues, das reducirt und aufgelöst wird. Diese Auflösung wird in der Kattundruckerei gebraucht.

*γ. Urinküpe* wird erhalten, wenn fein geriebener Indigo mit gefaultem Urin digerirt wird, welcher durch seinen Ammoniakgehalt das durch die faulenden Stoffe Reducirte auflöst. Diese Küpe wird öfters zum Färben im Kleinen angewendet. Ferner wendet man noch ein Gemische von kaustischem Kali und Zinnchlorür an, wobei sich eine Auflösung von Zinnoxydul in Kali bildet, die den Indigo mit grosser Leichtigkeit reducirt und auflöst. Aber eine Küpe mit Kali ohne Kalk wird gewöhnlich hässlich, aus dem Grunde, weil das Kali auch Indigbraun auflöst, wodurch die Auflösung eine dunkelbraune Farbe bekommt; und wird dann das Indigblau wieder hergestellt, so schlägt es einen Theil Indigbraun mit nieder, wodurch die Farbe an Glanz und Schönheit verliert, obgleich es dazu beiträgt, sie dunkler zu machen. Werden dagegen Kali und Kalk mit einander angewendet, so behält der Kalk das meiste Indigbraun unaufgelöst zurück. In allen diesen Küpen mit Kalk ist in der Flüssigkeit, ausser dem reducirten Indigo und der dabei angewendeten Base, Pflanzenleim, Indigroth und eine geringe Spur von Indigbraun aufgelöst enthalten. Bei der Wiederbildung des Indigblaues wird auch Indigroth mit niedergeschlagen, während der Pflanzenleim in der Flüssigkeit bleibt und sie ziemlich merkbar gelb färbt. Die Auflösung des Indigroths beruht gänzlich auf der Mitwirkung des blauen Farbstoffs und geht nicht ohne die des letzteren vor sich, weshalb sie auch zusammen niederfallen.

2. *Warme Küpe*, oft auch *Waidküpe* genannt, wird von 4 Th. Indigo, 50 Th. Waid, 2 Th. Krapp und 2 Th. Pottasche erhalten. Der Indigo wird sehr fein gerieben und dann sehr gut mit Pottasche ausgekocht, worauf er mit den angegebenen Materialien und 2000 Th. Wassers vermischt, und das Gemische einige Stunden lang in einer Temperatur von ungefähr $+90^{0}$ gehalten wird. Darauf setzt man frisch gelöschten Kalk allmälig in kleinen Portionen und jedesmal nach grossen Zwischenräumen zu, bis dass 1⅓ kaustischer Kalk verbraucht ist. Die Masse wird nun langsam erkalten gelassen und von Zeit zu Zeit noch kleine Portionen von Kalk zugesetzt. Allmälig tritt nun eine Gährung ein, die den

Indigo reducirt, dessen Farbstoff in reducirtem Zustande vom Alkali aufgelöst wird. Diese Gährung fährt sehr lange fort, und man braucht jetzt nur von Zeit zu Zeit, in dem Grade als Indigo ausgefällt wird, neue Materialien zuzusetzen, um auf diese Art fortdauernd eine zum Gebrauch stets fertige Farbbrühe zu unterhalten. Der Kalk wird nur in kleinen Portionen zugesetzt, weil sein Hauptzweck die Bindung des Indigbrauns ist, das sich, wenn sich der Kalk mit Kohlensäure verbindet, im Alkali auflöst. Würde man aber zu viel Kalk auf einmal zusetzen, so würde eine bedeutende Menge reducirter Indigo in Verbindung mit Kalkerde niedergeschlagen werden. — Statt des Waids oder Krapps können, als Gährungsstoffe, Stroh, Honig, Traubenzucker u. a. angewendet werden.

Das Färben mit dieser Küpe gründet sich auf gleiche Umstände, wie das Färben mit der Vitriolküpe.

B. *Die Auflösung des Indigo's in Schwefelsäure* pflegt man auch sächsisches Blau zu nennen, weil ihre Anwendung von einem Sachsen, Namens Barth, entdeckt wurde. Der Indigo wird zu feinem Pulver gerieben und an einem + 50° bis 60° warmen Orte zur Entfernung aller hygroscopischen Feuchtigkeit gut getrocknet, worauf er in kleinen Antheilen zu concentrirter Schwefelsäure gemischt wird. Von der rauchenden ist hierzu, je nach dem ungleichen Farbstoffgehalt im Indigo, das 4 bis 6fache vom Gewicht des Indigo's erforderlich. Von der englischen nimmt man das 8 bis 12fache vom Gewicht des Indigo's, und dabei muss sie in ihrem höchsten Grad von Concentration sein. War sie so schlecht aufbewahrt, dass sie Feuchtigkeit aus der Luft anziehen konnte, so muss diese zuvor durch Kochen in schicklichen Gefässen davon befreit werden, weil sonst der Indigo gar nicht oder nur unvollkommen aufgelöst wird, so dass die nach dem Verdünnen durch's Filtrum gehende Flüssigkeit nur wenig blau ist und der grösste Theil des Indigo's als schwefelsaurer Indigpurpur auf dem Filtrum unaufgelöst zurückbleibt. Obgleich das Indigblau + 100° verträgt, ohne die Schwefelsäure zu zersetzen, so ist doch dies mit den andern Bestandtheilen des Indigo's nicht der Fall; deshalb sucht man den Indigo nur in kleinen Mengen zur Säure zu setzen, so dass sich die Masse nicht erhitzt und sich kein schweflig-

saures Gas entwickelt; denn das reine Blau wird, in Verbindung mit dem Indigbraun und Indigroth, leichter zerstört und bildet ein Indiggrün. — Das Gefäss, worin man die Mischung macht, wird gut bedeckt, so dass die Säure nicht ungehindert die Feuchtigkeit der Luft einsaugen kann, wodurch sich ihr Lösungsvermögen vermindert; und dann lässt man das Gemische 24 bis 48 Stunden lang, je nachdem die Temperatur im Zimmer, wo sie steht, höher oder niedriger ist, ruhig stehen. Reibt man Indigpulver in einem Mörser mit englischer Schwefelsäure, bis das Ganze eine gleichförmige Masse zu bilden scheint, so erhält man fast nur Indigpurpur und wenig oder keine blaue Auflösung, weil die Säure, indem sie beständig mit erneuerter Oberfläche mit der Luft in Berührung kommt, daraus in Kurzem hinreichend viel Wasser aufgesogen hat, um grösstentheils ihr Lösungsvermögen zu verlieren. Man glaubte eine Zeit lang, die rauchende Substanz in der Schwefelsäure sei eine niedrigere Oxydationsstufe davon, und man schrieb deshalb vor, englische Schwefelsäure mit Schwefel zu kochen, um ihr dadurch das Lösungsvermögen der rauchenden Säure zu geben; und obgleich hierbei der theoretische Grund unrichtig war, so wurde dadurch doch ein brauchbares Resultat erhalten, indem nämlich der Fabrikant durch das Kochen seine Säure concentrirte, wobei jedoch der Zusatz von Schwefel durchaus keinen Theil hatte. Die fremden Stoffe im Indigo werden von der Schwefelsäure zuerst angegriffen, deshalb wird die Säure bei ihrer ersten Einwirkung braungelb, und erst nach einer Weile blau. Dasselbe ist wohl auch bisweilen mit sublimirtem Indigo der Fall, aber nur dann, wenn er nicht durch Kochen mit Alkohol von sublimirtem Indigroth und brenzlichem Oel ausgewaschen ist.

Die blaue saure Auflösung wird in Wasser gegossen, dessen Menge gleichgültig sein und von dem 20fachen Volumen der Auflösung bis zu noch grösseren Mengen gehen kann, worauf filtrirt wird. Dabei bleibt auf dem Filtrum eine Substanz unaufgelöst zurück, die, nachdem die blauen Säuren abgeflossen sind, beim Auswaschen das Wasser grün färbt. Diese Substanz ist ein Gemenge von schwefelsaurem Indigbraun, schwefelsaurem Indigpurpur, Purpurgyps, nebst Sand und Kieselmehl. Man darf sie, wenn die Auflösung zum

Färben gebraucht werden soll, nicht auswaschen. Kaustisches Alkali löst daraus das Indigbraun auf und lässt den Purpur als Salz zurück. Nach dem Auswaschen des letzteren bleiben die unorganischen Stoffe und vielleicht auch mitunter Indigblau, auf das die Säure nicht gewirkt hat, und das durch Glühen weggeschafft werden kann, zurück.

Die filtrirte Auflösung setzt auf Wolle oder wollene Zeuge, die damit digerirt werden, die blauen Säuren ab; aber damit folgen zugleich schwefelsaures Indigroth, schwefelsaures Indigbraun und schwefelsaurer Pflanzenleim, wodurch die reine blaue Farbe einen Stich in's Grüne bekommt, und dadurch oft sehr hässlich wird. Nachdem die Wolle so viel, als sie konnte, aufgenommen hat, bleibt eine saure gelbe Flüssigkeit zurück, worin die Säure freie Schwefelsäure ist. Es scheint auffallend zu sein, dass die Wolle der Schwefelsäure den Farbstoff entziehen soll, wir haben aber aus dem Vorhergehenden gesehen, dass die Wolle sich gegen die gefärbten Säuren wie eine Basis verhält, dass sie also die Säuren mit aufnimmt, und dass es nur die ungebundene Schwefelsäure ist, die in der Flüssigkeit bleibt. Wird die gelbe saure Flüssigkeit mit Kalk gesättigt und abgedampft, so erhält man einen extractartigen Rückstand, der aus Pflanzenleim und schwefelsaurer Kalkerde besteht. Alkohol zieht ersteren aus und lässt letzteren zurück. In diesem Rückstand oder in der Auflösung von Alkohol finden sich unbedeutende Spuren von Unterschwefelsäure und kein Ammoniak.

Wird die blaue Wolle abgespühlt, ausgepresst und hernach bei $+40^{0}$ in reinem Wasser digerirt, so wird dieses gelb. Selbst kaltes Wasser, wenn es tropfenweise darauf fällt, färbt sich gelb; es enthält dann schwefelsauren Pflanzenleim. Es sind grosse Mengen kalten Wassers zu seiner Ausziehung erforderlich. Durch Digestion bei $+80^{0}$ bis $90^{0}$ wird er leichter ausgezogen, aber es gehen dann kleine Mengen der blauen Säuren mit, wodurch sich das Wasser grün färbt; wenn es schwach, aber rein blau wird, so ist aller Pflanzenleim fort; man zieht dann die Farbe durch Digestion mit einer Auflösung von kohlensaurem Alkali aus, dessen Menge aber kein $^{1}/_{2}$ Procent vom Gewicht des Wassers übersteigen darf. Die Flüssigkeit färbt sich dadurch tief dunkelblau, und die Wolle wird nach diesem Auslaugen

schmutzig

schmutzig rothbraun. Diese Farbe kommt vom Indigroth, das sich auf die Wolle befestigt hatte, und das vom Alkali nicht ausgezogen wird. Vermischt man nun die Auflösung des Farbstoffs mit einer Säure, z. B. verdünnter Schwefelsäure, so bildet sich darin ein im ersten Augenblick kaum sichtbarer Niederschlag, der aber nach dem Abfiltriren eine nicht unbedeutende Portion einer grünbraunen Substanz ausmacht. Es ist schwefelsaures Indigbraun, vom Alkali aus der Wolle ausgezogen und durch den Ueberschuss von Säure wieder gefällt. Färbt man nun Wolle oder Wollenzeug in dieser filtrirten, sauren, blauen Auflösung, so bekommt man eine reinere blaue Farbe, indem nun die fremden färbenden Stoffe grösstentheils weggeschafft sind. Es gibt aber noch eine andere Ursache der Verschlechterung der Farbe, die darin besteht, dass, wenn sich bei der Auflösung des Indigo's die Masse zu stark erhitzt, ein Theil des Blaues in Indiggrün übergeht, das sich auf das Zeug befestigt; durch noch länger fortgesetzte Erwärmung wird die Masse grünbraun, und das so gebildete Braun bleibt beim Färben in der Flüssigkeit, während sich das zurückbleibende Grün und Blau auf die Wolle niederschlagen.

Am schönsten erhält man das sächsische Blau, wenn man nach der Auflösung in englischer Schwefelsäure das indigblauschwefelsaure Kali (Indigcarmin, Indigo soluble) durch Zusatz von Pottasche ausfällt, bis dass ¼ oder ⅓ der sauren Flüssigkeit gesättigt ist. Das zurückbleibende aufgelöste Blau wird von dem Niederschlag abfiltrirt, den man abtropfen lässt, in Wasser auflöst, mit Schwefelsäure versetzt und in dieser sauren Flüssigkeit nun die Wolle färbt. Da er nur reines Indigblau enthält, so wird die Farbe ausgezeichnet schön. Weniger gute Zeuge können dann in der abgeseihten, zum Theil mit Alkali gesättigten Flüssigkeit gefärbt werden.

Solche Zeuge, die sich nicht mit den blauen Säuren verbinden, kann man, nach vorhergegangenem Einträuken in Alaunauflösung oder in einem Gemische einer warmen Auflösung von Chlorbarium und saurem weinsauren Kali, färben, indem man sie in eine Auflösung eines blauen Salzes taucht, das im erstern Falle einen Ueberschuss von Alkali, durch Zusatz von etwas kohlensaurem Kali, haben muss; aber im

letzteren Falle kann die Flüssigkeit sogar sauer sein. Bei Anwendung der Alaunauflösung ist das Zeug durch basische indigblauschwefelsaure Thonerde, und im andern Falle von neutraler indigblauschwefelsaurer Baryterde gefärbt. Nur die letztere Färbungsmethode gibt eine Farbe, welche die Behandlung mit Seife verträgt, ohne dass Indigblau ausgezogen wird.

Der Verbrauch von Indigo als Farbmaterial ist sehr gross; Millionen von Pfunden werden jährlich verbraucht. Bei dem hohen Preis desselben ist es nicht gleichgültig, wie viel eigentliches Indigblau er enthält. Aber es ist nicht so leicht, seinen wahren Gehalt an Farbstoff zu bestimmen. Durch abwechselnde Behandlung mit Wasser, freier Säure, kaustischem Kali und kochendem Alkohol die fremden Stoffe aus demselben ausziehen, den Rückstand zu wiegen und denselben, zur Bestimmung des Gehaltes an Asche, zu verbrennen, ist schon eine Analyse, zu deren Ausführung der Consument meist nicht die Zeit und selten die Kenntnisse hat. Man hat deshalb leichtere, wenn auch weniger genaue, Wege eingeschlagen, die in der Bestimmung des Farbstoffgehaltes durch Bleichung mit Chlor, oder durch Ausziehung desselben vermittelst einer Vitriolküpe bestehen.

Die *Chlorprobe* bewerkstelligt man mit Chlorwasser. Man nimmt davon ein gewisses Maass, wiegt eine Portion feingeriebenes, durch Reduction gereinigtes Indigblau ab, und schüttet es nach und nach in kleinen Antheilen in das Chlorwasser, so lange nämlich, als noch die blaue Farbe zerstört und in Gelb umgeändert wird; auf diese Weise erfährt man, wie viel Indigblau das Chlorwasser zu zerstören vermag. Dann nimmt man ein gleiches Maass von demselben Chlorwasser und mischt ihm gleichfalls kleine Portionen von einer feingeriebenen und abgewogenen Probe von Indigo zu, bis das Chlorwasser darauf zu wirken aufhört. Die hierzu verbrauchte Menge zeigt dann, dass sich in derselben eine gleiche Menge von Indigblau befand, als erforderlich war, um bei der ersten Probe das Chlor wegzunehmen. Diese Probe gibt immer ein scheinbar besseres Resultat, als es in der That ist, indem nämlich dabei sowohl der Pflanzenleim als das Indigroth und Indigbraun auf das Chlor wirken; indessen ist diese Wirkung unbedeutend und kann übersehen werden.

Grössere Fehler begeht man leicht dadurch, dass man zuletzt zu viel zusetzt. Man muss jedesmal die vergleichende Probe mit dem reinen Indigblau machen, weil der Chlorgehalt des Chlorwassers Veränderungen unterworfen ist; und um sich nicht wegen Anwendung zu kleiner Proben zu irren, kann man die Probe mit dem unreinen Indigo mit einem 5 bis 10 Mal grösseren Volum Chlorwasser, als man bei dem gereinigten Indigo nimmt, anstellen.

Die *Vitriolprobe*. Man reibt den Indigo zu feinem Pulver und wiegt ihn. Zugleich wiegt man gleichviel ungelöschten Kalk ab, der durch Brennen von Austerschalen oder weissem Marmor erhalten wurde. Hierauf misst man in einem graduirten Glasgefässe ein bestimmtes Volum Wasser ab; mit einer Portion von diesem Wasser löscht man den Kalk zu Hydrat, und mit der anderen Menge des abgemessenen Wassers reibt man den Indigo auf einem Reibstein sehr genau zusammen; darauf setzt man das Kalkhydrat zu, und reibt nun Alles sehr innig und gleichförmig zusammen. Nun bringt man das Ganze, mit der Vorsicht, dass Nichts verloren geht, in eine Flasche, und spühlt nachher den Reibstein und Laufer mit einer Portion vom abgemessenen Wasser ab, giesst dieses noch in die Flasche nach, und füllt diese darauf mit Wasser an, dessen Volum man mit dem Maasglase genau gemessen hat. Gebraucht man beständig dieselbe Flasche, und hat man einmal mit gehöriger Sorgfalt die dabei verbrauchte Menge Wassers gemessen, so hat man nachher nicht dieses Messen weiter nöthig, wenn sich das Gewicht der Indigprobe immer gleich bleibt. Die Menge des Wassers ist gleichgültig, nur darf sie nicht zu klein sein; zu 1 Gramm Indigo sind 1½ bis 2 Litre Wasser, oder zu 1 Quentchen Indigo 1 bis 2 Pfund Wasser erforderlich. Die Flasche wird nun einer mehrstündigen Digestion bei $+80^{\circ}$ bis $90^{\circ}$ ausgesetzt, was, wenn man sich nicht anders helfen kann, leicht in einem Topf voll Wasser, unter dem man Feuer anmacht, geschehen kann. Bei dieser Digestion vereinigt sich die Kalkerde mit Indigbraun, und der Farbstoff wird frei. Darauf setzt man etwas feingeriebenen, kupferfreien Vitriol zu, verkorkt die Flasche, schüttelt sie wohl um, und lässt sie mit dem Wasser in dem Topfe erkalten. Die Masse hat sich alsdann gesetzt; man zieht nun die klare

Auflösung mit dem Heber ab, lässt sie in das Messglas bis zu einem gewissen Maasse fliessen, nimmt dann das Glas weg und lässt den aufgelösten Farbstoff sich oxydiren. Man setzt Salzsäure zu, um die Kalkerde aufgelöst zu erhalten und die Oxydation zu beschleunigen. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, wird sie filtrirt und zwar auf einem abgewogenen Filtrum der Niederschlag aufgenommen, wodurch man, nach dem Auswaschen und Trocknen bei + 100°, die Menge des Indigblaues erhält. Hatte man zur Probe 200 Maas Wasser genommen und nun zur Oxydation z. B. 50 abgezogen, die 10 Gran Indigblau geben, so enthielt die Probe nach einer leichten Berechnung 40 Gran. Diese Probe ist weit zuverlässiger, als die erstere, und gibt immer ein etwas unvortheilhafteres Resultat, als es wirklich ist, weil eine kleine Menge reducirten Indigo's vom Kalke, von dem ein kleiner Ueberschuss da sein muss, zurückgehalten wird. Diese Probe ist zuerst von Pugh vorgeschlagen worden, aber mit der Vorschrift, dass die ganze Auflösung abfiltrirt werde. Dies ist unmöglich, weil das Indigblau beim Durchseihen auf dem Seihtuch, dem Trichter, auf dem Niederschlag im Seihtuch wieder gebildet wird, und also seine Menge nach der ungleichen Zeit, die zum Abseihen gebraucht wird, veränderlich ist. Die Probe kann nicht mit Kalihydrat, statt des Kalkes, gemacht werden, weil sich dann zugleich Indigbraun auflöst, die Flüssigkeit sich nach der Oxydation nicht klärt, und das sich endlich Niederschlagende Indigbraun enthält.

Eine Auflösung von Indigblau in Schwefelsäure wird als Probe für den Chlorgehalt im Chlorwasser und Chlorkalk angewendet, indem man bestimmt, wie viel von letzterem zur Zerstörung der blauen Farbe der Flüssigkeit nöthig ist. Es versteht sich, dass diese Auflösung nur dann ein völlig zuverlässiges Resultat gibt, wenn sie mit reinem Indigblau bereitet ist.

Vielleicht wird man mir vorwerfen, dass ich über diesen Farbstoff zu weitläufig gewesen bin; ich wüsste aber Nichts, was von dem Angeführten wegbleiben könnte, ohne dass dadurch eine wesentliche Unvollständigkeit herbeigeführt würde.

## Die chemischen Grundsätze der Färbekunst.

Die Färbekunst beschäftigt sich damit, Farben, von meist organischem, bisweilen aber auch unorganischem Ursprung, auf Wolle, Seide, Haar, Baumwolle, Leinen, Hanf und auf die daraus gewebten Zeuge zu befestigen. Wolle und Seide haben grosse Neigung, Farben aufzunehmen, und bei mehreren davon hat man nichts weiter zu thun, als dass man das Zeug mit der Auflösung des Farbstoffs digerirt, wobei er sich, wie wir es eben beim sächsischen Blau sahen, auf die Wolle niederschlägt. Baumwolle und Leinen haben weniger häufig dieses Vermögen; indessen sieht man ein bekanntes Beispiel davon beim Begiessen eines Tischtuchs mit rothem Weine, wobei die Stelle, auf die der Wein kam, unmittelbar roth oder violett wird und sich rundherum mit einem weit verbreiteten nassen Flecken umgibt, wo das Tischtuch nicht gefärbt ist. Die Ursache hiervon ist, dass der Wein seinen Farbstoff auf das Zeug, da wo er es unmittelbar berührt, absetzt, während das Zeug um diese Stelle herum nachher die farblose Flüssigkeit einsaugt.

Die Verwandtschaft, vermöge welcher die Farbstoffe auf die Zeuge befestigt werden, ist nicht ausschliesslich den organischen Stoffen eigenthümlich; die Kohle z. B. besitzt sie ebenfalls, denn es ist dieselbe Verwandtschaft, vermöge welcher dieser Körper so viele farbstoffhaltige Flüssigkeiten entfärbt. So wie Wolle, Seide, Flachs etc. sich mit den Farbstoffen und Beitzen verbinden, ebenso wirkt die Kohle, und vermittelst derselben kann man alle Fällungen, welche die Färbekunst darbietet, hervorbringen, nur mit dem Unterschiede, dass auf dem schwarzen Grunde die Farben nicht sichbar werden.

Bancroft hat die Farben eingetheilt in *substantive*, die sich ohne weitere Beihülfe nur durch die Verwandtschaft zum Zeuge auf demselben befestigen, und in *adjective*, die sich nur mit Beihülfe anderer Substanzen in dem Zeuge befestigen.

Hinsichtlich ihrer Beständigkeit theilt man die Farben in ächte, unächte und Mode-Farben ein. Unter ächten Farben versteht man solche, die der bleichenden Kraft des Sonnen-

lichtes, so wie dem Einflusse von Luft, Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren, verdünnten Alkalien und der Seife widerstehen. Gegen Chlor und concentrirte Mineralsäuren, besonders Scheidewasser, verhält sich keine organische Farbe als ächte. Unächte Farben sind umgekehrt solche, die schnell vom Sonnenlichte gebleicht werden, und die, obgleich sie von Wasser nicht ausziehbar sind, doch von Lauge, schwachen Säuren und Seife theils ausgezogen, theils in ihrer Farbe verändert werden. Modefarben sind endlich solche, die nur in dem Zeuge eintrocknen, ohne sich dabei zu befestigen und die sich daher auswaschen und nach Belieben umwechseln lassen.

Die Stoffe, durch deren Mitwirkung man die Farben auf das zu färbende Zeug befestigt, werden Beitzmittel (Mordants) genannt, und haben ihren Namen von dem figürlichen Ausdruck, die Farbe auf das Zeug gleichsam einzubeissen. Die Anzahl der Beitzmittel ist sehr gering; das vorzüglichste davon ist der Alaun (schwefelsaure Kali-Thonerde), in dem man nicht selten einen Theil der Schwefelsäure gegen eine schwächere Säure austauscht, um die Verwandtschaft des Zeuges zur Thonerde zu erleichtern; es wird daher der Alaun gewöhnlich zuvor mit Weinstein (zweifach weinsaurem Kali) vermischt, wodurch sich weinsaure Thonerde bildet, oder mit Bleizucker (essigsaurem Bleioxyd), wodurch schwefelsaures Bleioxyd ausgefällt wird, das nach dem Abseihen in der Flüssigkeit essigsaure Thonerde, mit dem überschüssigen Alaun und schwefelsauren Kali, zurücklässt. Essigsaures und schwefelsaures Eisenoxyd sind ebenfalls häufig angewandte Beitzmittel. Für einige wenige Farben wird als Beitzmittel eine Auflösung von Thonerde in Kali, Zinnsalz (Zinnchlorür) und ein Gemenge von diesem mit schwefelsaurem Zinnoxydul (das Bancroft'sche Beitzmittel) angewendet. Noch seltener werden Kupfervitriol (schwefelsaures Kupferoxyd), essigsaures Kupferoxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul gebraucht. Unter den organischen Producten wird als Beitzmittel ein Galläpfelaufguss, d. h. eine Auflösung von Eichengerbsäure benutzt.

Das Beitzen geschieht a) dadurch, dass die Stoffe mit der Auflösung des Beitzmittels bei einer bestimmten Temperatur digerirt werden, die besonders bei Wolle bis zum

Kochen gehen kann, während sie dagegen für Baumwolle und Leinen + 35° bis 40° nicht übersteigen darf. Hierbei vereinigt sich das Zeug mit einer Portion des aufgelösten Beitzmittels, schlägt es aus seiner Auflösung nieder, so dass das Zeug mit reinem Wasser ausgewaschen werden kann, ohne jenes zu verlieren. Es ist nie bestimmt untersucht worden, ob, wenn das Beitzmittel ein Salz ist, das ganze Salz vom Zeug absorbirt, oder ob es auf die Weise zersetzt wird, dass das Aufgenommene einen Ueberschuss an Basis enthält; Mehrere nehmen Letzteres an. Durch den Theil des Beitzmittels, den das Zeug nur in chemischer Verbindung enthält, bekommt es die Eigenschaft, aus der Auflösung von Farbstoffen den Farbstoff in einer solchen Verbindung auf sich niederzuschlagen, dass er durch Wasser nicht mehr ausgewaschen werden kann. Geschah z. B. das Beitzen mit Alaun, so befestigt sich auf das Zeug dieselbe unlösliche Verbindung, die eine Auflösung von Alaun aus der Auflösung des Farbstoffs niedergeschlagen haben würde. b) Bisweilen vermischt man das Beitzmittel mit der Auflösung des Farbstoffs, die dann am liebsten von der Natur sein müssen, dass sie sich nicht einander niederschlagen; werden aber nachher die Stoffe mit diesem Gemische digerirt, so schlagen sie eine Verbindung von den Bestandtheilen des Beitzmittels mit dem Farbstoff auf sich nieder. Dies beweisst, dass der Prozess des Färbens mit Beitzen nicht blos darin besteht, dass das Beitzmittel den Farbstoff niederschlägt, sondern dass auch die Verwandtschaft des Zeuges zu dieser sich niederschlagenden Verbindung auf eine bestimmte Art mitwirkend ist. c) Bisweilen wird ein gebeitztes Zeug in der gemischten Auflösung des Farbstoffs und des Beitzmittels gefärbt.

Das Beitzmittel befestigt nicht allein die Farbe in dem Zeug, sondern macht sie auch dauerhafter, so dass sie nachher nicht so leicht vom Lichte zerstört wird. Ist die Farbe einmal von der Sonne ausgebleicht, so ist das Zeug nachher in demselben Zustand, wie nach dem Beitzen, und wird es von Neuem in eine Auflösung desselben Farbstoffs gelegt, so färbt es sich von Neuem. Färbt man z. B. Baumwollenzeug, wovon man die eine Hälfte in Alaun gebeitzt hat, mit einer Safranauflösung, so färbt sich der gebeitzte Theil viel stärker als der ungebeitzte, und verliert auch seine Farbe

beim Bleichen in der Sonne viel später. Ist auch der gebeitzte Theil gebleicht worden, so lässt er sich in der Safranauflösung wieder färben, und dies kann mehrere Male wiederholt werden.

Mehrere Schriftsteller rechnen zu den Beitzmitteln auch solche Stoffe, die in der Färberei theils zur Auflösung der Farbstoffe, wie z. B. Alkalien, theils zur Modification ihrer Farbennüancen dienen, wie sowohl Säuren als Alkalien, allein dies ist eine Verwechselung der Begriffe. Mehrere, vermittelst Beitzen schon auf das Zeug befestigte Farben erleiden, durch den Einfluss anderer Stoffe, Farbenveränderungen, die man bisweilen zur Erhaltung einer klareren Farbe benutzt, was man *Schönen* nennt. Einige, durch Zinnchlorür auf das Zeug befestigte Farben verändern dadurch ihre Farbe in der Luft, dass das beim Beitzen auf das Zeug befestigte Oxydul des Zinns sich höher oxydirt, und da es im Zustand von Oxydul auf die Farbe wie eine Basis reagirt, wodurch blaue und purpurne Nüancen entstehen, so bringt es als Oxyd die Reaction von Säuren hervor, und die Farbe wird heller und reiner roth.

Die zu färbenden Stoffe müssen zuvor gereinigt und, für klarere Farben, ganz weiss, d. h. gebleicht sein. Wolle enthält in ihrem natürlichen Zustand eine fettige, von der Haut des Schaafes abgesonderte Substanz, deren Menge, bei den feineren Wollensorten, im Verhältniss zum Gewicht der Wolle grösser ist, als bei den gröberen, und über deren Natur ich an ihrem Orte reden werde. Sie muss weggeschafft und Wollenzeuge müssen von Fett und anderen, beim Spinnen und Weben hinzugekommenen fremden Stoffen befreit werden, worauf man sie bleicht. theils in Wasser, das mit schwefliger Säure imprägnirt ist, theils auf die Art, dass man sie noch feucht in einen dichten Behälter legt, in dem man Schwefel verbrennt; in beiden Fällen wird die Wolle von der schwefligen Säure gebleicht und wird weiss. Seide enthält ebenfalls in ihrem rohen Zustand ¼ ihres Gewichts einer fremden thierischen Substanz, von der sie durch Kochen in einer Auflösung von Seife befreit werden muss. Ihre natürliche gelbe Farbe wird dann durch abwechselndes Bleichen in schwachem Chlorwasser und in einer verdünnten Auflö-

sung von schwefligsaurem Gas in Wasser weggenommen. Leinen und Baumwolle müssen gebeucht, d. h. mit theils kaustischem, theils kohlensaurem Alkali behandelt, und abwechselnd durch das Sonnenlicht, oder durch Behandlung mit Chlor oder dem gewöhnlichen bleichenden Kalksalze gebleicht werden.

Das Beitzen und Färben erfordert eine Menge von Handgriffen, um alle Theile der Stoffe mit dem Beitzmittel und der Farbe gleich zu durchtränken; denn durch Anwendung der bekannten Beitzmittel und Farbstoffe eine Farbe auf die Stoffe zu befestigen, ist weiter keine Kunst, aber darin besteht das Kunstmässige, dass die Färbung der Waare nicht durch hellere und dunklere Stellen ungleichförmig und fleckig werde. Als Aushülfe hierbei hat man das Färben in verschlossenen Kesseln, aus denen die Luft ausgepumpt werden kann, vorgeschlagen, weil oft die zwischen den Fasern der Waare befindliche Luft das Eindringen der Farbauflösung (Farbebrühe) verhindert. Da nur die Anführung der wissenschaftlichen Grundsätze, auf denen die Färbekunst im Allgemeinen beruht, nicht die Ausübung der Kunst selbst, hierher gehört, so muss ich letztere hier übergehen.

Einige Farben für Zeuge sind gänzlich unorganischen Ursprungs, wie z. B. die gelbe von chromsaurem Bleioxyd, und die blaue von Berlinerblau. Diese Farben werden erhalten, wenn das Zeug im ersteren Falle in einer Auflösung von Eisen in Königswasser gebeitzt, und darauf das mit Bleizucker gebeitzte Zeug in einer Auflösung von chromsaurem Kali, und das in der Eisenauflösung gebeitzte in einer mit Salzsäure vermischten Auflösung von Blutlaugensalz (Cyaneisenkalium) gefärbt wird.

Schwarz wird gefärbt, nach dem Beitzen in einem Aufguss eines oder mehrerer gerbsäurehaltigen Pflanzenstoffe, z. B. Galläpfel, Bärentraube (*Arbutus uva ursi*), Sumach, Campechenholz, mit einer Auflösung von Eisenvitriol und Weinstein, und diese Farbe ist also das auf die Waare chemisch befestigte schwarze Pigment der Dinte.

Einige Schriftsteller führen Einiges über das, was sie Animalisation von Leinen und Baumwolle nennen, an, wor-

unter sie eine vermuthete Veränderung der Pflanzenfaser verstehen, durch welche sie dieselbe Begierde, sich mit dem Farbstoff zu vereinigen, bekommen soll, die Wolle oder die Faser von thierischem Ursprung hat. Zu solchem Endzweck wird z. B. beim Färben von Leinen und Baumwolle mit Krapp Schaafmist zugesetzt; da man aber in denjenigen Färbereien, wo man diese schmutzige Einmischung nicht anwendet, mit Krapp eine eben so schöne und beständige Farbe erhält, so hat man grosse Ursache zu glauben, dass diese sogenannte Animalisation auf einer theoretischen Voraussetzung beruhe, die niemals gründlich untersucht worden ist und sich daher aus Vorurtheil beibehalten hat.

Zu der Färbekunst gehört auch die Cattundruckerei, in der man Figuren von einer oder mehreren Farben auf Baumwolle druckt. Seltner werden wollene Zeuge zum Drucken angewendet. Dieses Drucken wird theils mit ausgeschnittenen Formen, theils mit Walzen bewerkstelligt. Die substantiven Farben werden, mit Gummi oder Stärkekleister verdickt, so dass sie nicht auseinanderfliessen, auf die Form gebracht, abgedruckt, und das Verdickungsmittel dann nach der Befestigung der Farbe mit Wasser ausgewaschen. Die adjectiven werden theils mit dem Beitzmittel und Gummi vermischt aufgedruckt, theils druckt man mit einer verdickten Auflösung des Beitzmittels auf das Zeug, wäscht nachher das Gummi aus und färbt dann das Stück wie gewöhnlich. Die Farbe haftet dann auf den gebeitzten Figuren, und lässt sich aus dem übrigen Zeuge auswaschen. Dies kann auch so bewerkstelligt werden, dass man mit mehreren Beitzmitteln druckt, die in derselben Farbbrühe ungleiche Farbennüancen hervorbringen. Zuweilen beitzt man das ganze Stück Zeug, und bedruckt es dann mit einer Substanz, die das Beitzmittel wegnimmt. Dies nennt man Reservage. So z. B. druckt man nach der Alaunbeitze mit Weinsäure, die mit Gummi vermischt ist, oder mit Citronensäure, Oxalsäure, zweifach schwefelsaurem Kali oder arseniksaurem Kali. Wird dann das Zeug ausgewaschen, so wird das Beitzmittel von diesen Stellen weggelöst, und beim Ausfärben haftet dann die Farbe nicht darauf. Gewöhnlich werden sie nachher mit anderen Farben bedruckt. Für substantielle Farben hat man andere Wege. Man druckt z. B. das gefärbte Zeug mit

Chlorwasser und Gummi, wobei das Chlor die einmal aufgesetzte Farbe zerstört; bei der Reservage für Indigo druckt man vor dem Ausfärben mit schwefelsaurem Kupferoxyd oder mit Quecksilbersublimat, die den Indigo, ehe er auf das Zeug kommt, oxydiren. Zuweilen druckt man, als Reservage, mit einem Gemenge von Fett und Thon, um die Einsaugung der Farbe mechanisch zu verhindern. — Beim Cattundrucken wendet man eine Menge kleinerer chemischer Prozesse an, und durch die in neuerer Zeit gemachten Fortschritte in der Kenntniss der Eigenschaften der Farbstoffe, hat dieser Erwerbszweig bedeutend gewonnen. Obgleich viele der beim Cattundrucken vorkommenden chemischen Operationen interessant genug sind, um hier erwähnt zu werden, so muss ich sie doch, um nicht gar zu weitläufig werden, übergehen.

## SKELETT DER PFLANZEN.

Unter Skelett der Pflanzen verstehe ich die Verwebung von festen und in den meisten Auflösungsmitteln vollkommen unauflöslichen Stoffen, welche einer jeden ganzen Pflanze sowohl, als auch einem jeden einzelnen Theile derselben seine bestimmte Gestalt geben, und welche Stoffe bei den Pflanzen dieselben Verrichtungen vollziehen, wie die Knochen und die Haut bei den Thieren; sie dienen aber dabei auch als Wände für die Art von Gefässen, welche die in den Pflanzen enthaltenen Flüssigkeiten führen, von welchen Gefässen unsere Kenntnisse bis jetzt, aller Bemühungen ungeachtet, sehr unvollständig sind.

Im Allgemeinen kann das Pflanzenskelett als aus den drei Geweben: Mark, Holz und Rinde, bestehend betrachtet werden. Dass diese bei sehr vielen Pflanzen unter sich analog seien, ist gewiss höchst wahrscheinlich, aber auf der anderen Seite sind sie bei demselben Individuum in seinen ungleichen Theilen verschieden, welche Verschiedenheiten aber noch nicht der Gegenstand von Untersuchungen oder Vergleichungen gewesen sind. Was ich hierüber zu sagen habe, ist also sehr wenig und unvollständig.

## a. Mark.

In der Axe einer jeden Pflanze, eines jeden Baumes oder Astes läuft ein eignes Gewebe, das Mark genannt. Es ist bisweilen von sehr geringem Durchmesser, bisweilen aber macht es einen grossen Theil vom Diameter des Durchschnitts aus, wie z. B. beim Hollunder und der Sonnenblume. Es ist bei diesen weiss, locker, etwas elastisch, leicht und voller Zellen, so dass es sich zu einem sehr geringen Theil seines ersten Volums zusammendrücken lässt. Gewöhnlich schwimmt es auf Alkohol. John gibt an, dass es bei der Destillation Ammoniak gebe, Link dagegen erhielt kein Ammoniak daraus. In der Lichtflamme entzündet es sich und brennt mit Flamme, aber herausgenommen glimmt es blos und verlischt bald. Schwefelsäure schwärzt dasselbe und löst es auf; mit Wasser gibt die Auflösung einen schwarzen Niederschlag. Von Salpetersäure wird es zersetzt, aufgelöst und in Oxalsäure, ohne Spuren von Korksäure, umgewandelt. Kaustisches und kohlensaures Alkali lösen dasselbe nicht auf. Auch ist es in Alkohol, Aether und flüchtigen, so wie fetten Oelen, unauflöslich.

Das Hollundermark wird wegen seiner grossen Leichtigkeit sehr oft zu elektrischen Spielereien und Elektrometerkugeln angewendet.

Das sogenannte chinesische Reisspapier ist das Mark von *Aeschynomene paludosa Roxb.*, welches 2 bis 2½ Zoll im Durchmesser hat, und in cylindrische Scheiben geschnitten wird, die hierauf vorsichtig zu Blättern ausgepresst werden.

## b. Holz. Pflanzenfaser.

Zwischen dem Mark und der Rinde bestehen die Pflanzen aus einem porösen Gewebe, in welchem ein grosser Theil ihrer Säfte von der Wurzel aus nach den Verzweigungen der Pflanze oder des Baumes geführt werden. Bei den Bäumen nennt man dasselbe Holz, und bei den weniger festen Pflanzen *vegetabilischen Faserstoff*, *Pflanzenfaser*. Sie setzt sich von dem Stamm durch die Aeste bis in die Blattstiele und die Blätter, und durch den Blüthenstiel bis in

die Befruchtungswerkzeuge, und nach deren Abfallen bis selbst in die Frucht fort. Welche Verschiedenheiten sie bei dem Uebergang von dem einen zu dem andern Theil haben könne, ist nicht bekannt, und ich muss mich hier auf die Beschreibung des bis jetzt Untersuchten beschränken.

Das, was von einer Pflanze oder einem Theile derselben zurückbleibt, nachdem man die auflöslichen Materien durch Aether, Alkohol, Wasser, verdünnte Säuren und verdünntes kaustisches Alkali ausgezogen hat, hält man für Holz oder Pflanzenfaser.

a. Das eigentliche sogenannte Holz macht das Skelett der Stämme, Aeste und Zweige bei den Bäumen und Sträuchern aus. Es ist bei denselben sehr verschieden in Textur, Farbe, Härte, specifischem Gewicht u. a., und je nach diesen Ungleichheiten vermuthlich auch von ungleicher Zusammensetzung. Seine Textur ist immer porös, weil es longitudinale Gefässe einschliesst, in deren Richtung es sich gewöhnlich spalten lässt. In seinen Poren enthält es in frischem Zustand Säfte mit darin aufgelösten Materien; beim Trocknen desHolzes geht das Wasser weg, mit Zurücklassung des Aufgelösten, dadurch zieht sich das Holz in der Breite beim Trocknen zusammen, wobei es nicht selten der Länge nach springt, behält aber dabei seine Länge. Man gibt an, dass in dem trocknen Holz unserer gewöhnlichen Bäume 96 Proc. Holz und 4 Proc. auflösliche, durch die angeführten Auflösungsmittel ausziehbare Stoffe enthalten seien. Dies ist jedoch nach den verschiedenen Jahreszeiten, in welchen der Baum gefällt wurde, verschieden, wie wir schon früher gesehen haben. Von diesen zurückbleibenden Stoffen scheint auch die ungleiche Farbe der verschiedenen Holzarten im Allgemeinen herzurühren, indem sich dabei Farbstoff der Pflanze in dem Holze mit einer chemischen Affinität befestigt, gleichwie wir dies beim Färben von Leinen künstlich nachmachen.

Hartig hat gezeigt, dass auch eine gewisse Portion Stärke in den Poren des Holzes abgelagert ist, die durch mechanische Mittel zu ¼ bis ⅕ vom Gewicht des Holzes daraus abgeschieden werden kann. Diese Menge ist am grössten zur Winterszeit, oder in der Zeit, die zwischen das Abfallen und das Ausbrechen des Laubes fällt. Um sie zu erhalten, werden frische, auf gewöhnlichen Sägemühlen er-

haltene Sagespähne getrocknet und auf einer Mühle zu Mehl gemahlen. Aus diesem Mehl kann dann die Stärke auf die gewöhnliche Weise mit Wasser abgesondert werden; welches Wasser nach 5 bis 10 Minuten Ruhe das Holzpulver und, davon abgegossen, allmälig die Stärke absetzt. Schweigger-Seidel, welcher eine Probe dieser Stärke untersucht hat, fand, dass sie sich zwar nicht so leicht zu einem Kleister kochen lasse, wie Waizenstärke, sondern ein Gemische von einer schleimigen Flüssigkeit und aufgequollenen Stärkeklumpen gebe; durch Jod aber färbt sie sich prächtig dunkelblau. Ihre Lösung hat zugleich einen etwas zusammenziehenden Geschmack. Unter dem Microscop erschien diese Stärke als sphärische Körner, deren Farbe graulich war. Welcher ökonomische Nutzen aus dieser Entdeckung gezogen werden kann, ist noch nicht ermittelt.

Nach dem Austrocknen in der Wärme ist das Holz ein Nichtleiter der Elektricität, verliert aber diese Eigenschaft wieder, wenn es der Luft ausgesetzt wird, indem es aus derselben Feuchtigkeit absorbirt, wozu sowohl die Porosität als auch die im Holze zurückgebliebenen zerfliesslichen Substanzen beitragen; durch Ueberziehen des trocknen Holzes mit Firniss wird diesem vorgebeugt. Es ist eine bekannte Sache, dass Holz auf Wasser schwimmt; aber dessen ungeachtet ist das specifische Gewicht des Holzes grösser, als das des Wassers, was man leicht dadurch findet, dass ein im luftleeren Raum in Wasser gebrachtes Stück Holz sogleich untersinkt. Die Ursache der scheinbar grösseren Leichtigkeit des Holzes liegt in der grossen Zahl seiner mit Luft gefüllten Poren, aus welchen die Luft nur erst nach sehr langer Zeit vom Wasser verdrängt wird. Das spec. Gewicht des luftfreien Holzes ist zwischen 1,46, dem Gewichte des Tannen- und Ahorn-Holzes, und 1,53, dem Gewichte des Eichen- und Buchen-Holzes.

Nach der verschiedenen Porosität besitzen die Holzarten auch ein verschiedenes specifisches Gewicht, wie die folgenden von Karmarsch angestellten Wägungen zeigen:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Ahorn . . . . | 0,645 | Rothbuche . . | 0,752 |
| Aepfelbaum . . | 0,734 | Buchsbaum . . | 0,942 |
| Birke . . . . | 0,738 | Eibenbaum . . | 0,744 |
| Birnbaum . . . | 0,732 | Eiche . . . . | 0,650 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Erle . . . . | 0,538 | Pflaumenbaum . | 0,872 |
| Esche . . . . | 0,670 | Rosskastanie . . | 0,551 |
| Föhre . . . . | 0,763 | Tanne . . . . | 0,481 |
| Lerche . . . . | 0,565 | Ulme . . . . | 0,568 |
| Linde . . . . | 0,559 | Weissbuche . . | 0,728 |
| Nussbaum . . . | 0,660 | Weissdorn . . | 0,871. |
| Pappel . . . | 0,387 | | |

Von diesen inländischen Holzarten ist das Holz des Buchsbaums und Birnbaums am schwersten, und das der Pappel und Rosskastanie am leichtesten. Einige ausländische Holzarten sind schwerer als Wasser, z. B. Guajakholz, welches ein spec. Gewicht = 1,263 hat, und Ebenholz, dessen spec. Gewicht = 1,213 ist.

Das Verhalten des Holzes im Feuer ist so allgemein bekannt, dass darüber nichts weiter zu bemerken ist, und die Verbrennung und Verbrennungs-Producte der Pflanzenstoffe werden ausserdem noch weiter unten besonders abgehandelt. — Durch gemeinschaftliche Einwirkung der Luft, des Wassers und des Lichts, wird das Holz nach und nach zerstört. Es wird zuerst hellgrau, und dann fangen einzelne Theile an, durch den Regen von der Oberfläche abgelöst zu werden, was man am besten bei altem, mit Oelfarbe theilweise überstrichenen Holze sieht, wo die blossen Stellen allmälig abgefressen werden und abfallen, und die bestrichenen bleiben. Ist das Holzstück nicht so gestellt, dass sich das frische von dem verwesten trennt, so verwandelt es sich nach und nach in eine braune Masse, die bei der geringsten Berührung in ein grobes Pulver zerfällt. Dabei wird Sauerstoffgas aufgesogen und Kohlensäuregas entwickelt; diese Veränderung geht aber auch ohne Zutritt von Sauerstoff und Licht, z. B. in dem Stamme sehr alter Bäume, vorzüglich der Eichen, vor sich. Ist der freie Zutritt der Luft verhindert, so wird das gefaulte nicht braun, sondern weiss oder grau. Aus diesen Verwesungsproducten zieht Wasser neugebildete, darin auflösliche Stoffe aus, die aber noch keiner Untersuchung unterworfen worden sind. Ein anderer Zerstörungsprozess, welchen das Holz bisweilen erleidet, und welcher trockene Fäulniss genannt wird, besteht darin, dass gehauenes Holz, selbst an einem trockenen, luftigen Verwahrungsort, sich

zersetzt und spröde und untauglich wird. In England hat man Beispiele an neugebauten Schiffen gehabt, die innerhalb einiger Jahre auf diese Art durch Fäulniss zerstört wurden. Dieser Zerstörungsprozess ist hinsichtlich seiner Ursache noch nicht richtig gekannt, und einmal angefangen, breitet er sich über daneben liegendes frisches Holz wie durch eine Ansteckung weiter aus. Diesem Uebelstande soll abgeholfen werden können, wenn das Holz mit einer Lösung von Quecksilberchlorid oder mit Flüssigkeiten, die Producte der trocknen Destillation von Holz, insbesondere Kreosot, enthalten, getränkt wird. Diese Veränderung des Holzes ist in den Ländern, wo sie allgemeiner vorkommt, von so grossem Nachtheil, dass man zur Abhülfe derselben in England auf dieses Mittel Patente ertheilt. Unter Wasser widersteht das Holz der Zeit, wovon die Pfähle bei Wassergebäuden und die aus dem Grunde von Torfmooren aufgenommenen Baumstämme, die darin wahrscheinlich schon vor Anfang unserer Geschichte gelegen haben, unumstössliche Beweise geben. Durch Anstreichen mit der in Schweden zu diesem Endzweck gebräuchlichen rothen Farbe (Eisenoxyd) gut verwahrt, haben wir Beispiele von hölzernen Häusern, die noch nach 300 Jahren bewohnt werden, und die ägyptischen Mumienkasten, wovon einige mit Sicherheit über 3000 Jahre alt geschätzt werden können, geben uns Beispiele, dass das Holz, in trockner Luft und vor Regen geschützt, noch nach einer so langen Zeit sich erhalten, und so ziemlich gut seinen Zusammenhang behalten kann.

Von Chlor wird das Holz gebleicht und wird schneeweiss, aber nicht aufgelöst. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in der Kälte in Gummi, und durch Verdünnen und Kochen mit Wasser in Traubenzucker umgewandelt, wie schon im Bd. 6 angeführt worden ist. Wird ein Gemenge von concentrirter Schwefelsäure mit Holz, in Form von Sägespähnen, erhitzt, so entwickelt sich schwefligsaures Gas, die Masse wird schwarz und gesteht zu einem Magma, welches nach dem Vermischen mit Wasser, nach Hatchett's Bestimmung, 0,438 seines Gewichts kohlige, schwierig verbrennbare Substanz unaufgelöst zurücklässt. Concentrirte Salpetersäure färbt das Holz gelb, und zerstört nach einiger Zeit seinen Zusammenhang, so dass es sich in eine pulverige

Masse

Masse zertheilt, die sich zuletzt auflöst und Oxalsäure gibt. Kochen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure verändert das Holz, die Säure färbt sich zuerst roth, dann braun, und das Holz wird schwarz, ohne aber weder in der Säure noch in reinem Wasser auflöslich zu sein; nach dem Trocknen brennt es noch mit Flamme. Verdünnte kaustische Alkalien wirken wenig auf Holz; werden aber Sägespähne mit einer sehr concentrirten Auflösung von gleichen Theilen Kalihydrat zusammengeschmolzen und erhitzt, bis die ganze Masse zu einer Flüssigkeit geworden ist, wobei brenzlich riechendes Wasser mit Aufblähen weggeht, so erhält man nach dem Erkalten eine braunschwarze Auflösung, welche Essigsäure und Oxalsäure enthält, und woraus Säuren eine Substanz niederschlagen, die zunächst mit dem Dammerdeextract, oder mit der aus Rus in Alkali auflöslichen Materie übereinstimmt. Auf diese Art löst sich das Holz fast ohne Rückstand auf. Geschieht das Zusammenschmelzen ohne Zutritt der Luft, z. B. in einer Retorte, so wird die Masse gelb, und bildet mit ausgekochtem Wasser eine gelbe Auflösung, welche in der Luft Sauerstoff absorbirt und braun wird. (Ich verweise ferner weiter unten auf die Beschreibung der zerstörenden Einwirkung der Basen auf Pflanzenstoffe).

Die Zusammensetzung des Holzes ist von Gay-Lussac und Thénard, so wie auch von Prout untersucht worden. Erstere haben sich aber nur mit zweien, einander sehr ähnlichen Holzarten, nämlich dem Buchen- und Eichenholze beschäftigt, weshalb auch die analytischen Resultate sehr ähnlich ausfielen. Sie fanden in 100 Th., bei + 100° getrockneten Holzes:

| | Eichenholz. | | Buchenholz. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 52,53 | — | 51,45 | — | 3 | — | 50,480 |
| Wasserstoff | 5,69 | — | 5,82 | — | 4 | — | 5,495 |
| Sauerstoff | 41,78 | — | 42,73 | — | 2 | — | 44,025 |

Prout fand, dass das Holz Wasserstoff und Sauerstoff in demselben Verhältniss wie im Wasser enthält. In dem Weidenholze fand er 0,50, und in dem Buxbaumholze 0,498 Kohlenstoff; das Uebrige war Wasserstoff und Sauerstoff. Prout's Analyse kommt also dem berechneten Resultate noch näher, als die der französischen Chemiker.

Bemerkt zu werden verdient, dass aus 3 Atomen Holz und 2 Atomen Wasser 1 Atom Stärke gebildet wird, denn

| | |
|---|---|
| 3 Atome Holz | $= 12\,C + 16\,H + 8\,O$ |
| 2 Atome Wasser | $= 4\,H + 2\,O$ |
| 1 Atom Stärke | $= 12\,C + 20\,H + 10\,O$ |

woraus sich vielleicht auch die Art der katalytischen Wirkung der Schwefelsäure, bei der Verwandlung der Holzfaser in Stärkezucker, einsehen lässt.

Die Anwendung des Holzes ist allgemein bekannt. Die Zukunft wird lehren, ob sich daraus auch Zucker und Gummi mit Vortheil werden bereiten lassen. **Autenrieth** gab vor längerer Zeit an, dass fein zertheilte, mit ganz wenig Mehl zusammenhängend gemachte und zu Kuchen geformte Sägespähne sich mit Vortheil als Futter für Schweine anwenden liessen, die er auch wirklich damit gemästet haben will. Die Richtigkeit dieser für die Landwirthschaft nicht unwichtigen Angabe ist noch nicht bestätigt worden. In diesem Falle sollte man vermuthen, dass die Verdauungsorgane des Thieres die Zusammensetzung des Holzes auf eine gleiche Art veränderten, wie sie durch Einwirkung von Schwefelsäure hervorgebracht wird.

*b. Pflanzenfaser.* Sie entspricht bei den Kräutern dem Holze bei den Bäumen und Sträuchern. Sie ist theils spröde, so dass sie sich abbrechen lässt, theils zähe, so dass sie, ohne abzubrechen, Falten bildet, wenn man sie zu brechen versucht, und theils in allen Richtungen biegsam, und wird dann bei den Kräutern Faser, und bei den Bäumen Bast genannt. Sowohl die Faser als der Bast gehören gleichwohl mehr der Rinde als dem Holze an, und machen die dem Holze zunächst liegenden Theile der Rinde aus; so befindet sich die Faser beim Flachs, Hanf, der Brennessel, bei Phormium tenax, Eupatorium cannabinum u. a., in dem inneren, dem Splinte der Bäume entsprechenden Theil der Rinde; bei der Baumwolle macht sie dagegen eine Umhüllung der Samen aus, wodurch ihre Verbreitung durch die Luft befördert wird.

Die Faser von Flachs und Hanf wird von der Rinde und der spröden Pflanzenfaser auf die Art getrennt, dass die reife Pflanze entweder sehr hart getrocknet wird, so dass alle weichen Theile erhärten und sich zerreiben lassen, was

gewöhnlich zwischen gefurchten Walzen oder durch Schlagen geschieht, wobei jene von der Faser abfallen, oder dass man sie auf einen feuchten Rasen oder unter Wasser legt, bis sie eine Art von Fäulniss erlitten hat, welche den Zusammenhang der Rinde und der spröden Faser zerstört, worauf sie getrocknet und auf die erwähnte Art zermalmt wird. Nach dem Faulen hat sich eine, durch die Zerstörung gebildete Substanz an die Faser befestigt und ihr eine graugelbe Farbe ertheilt, welche sie nicht anders als durch abwechselnde Behandlung mit Lauge und den unmittelbaren Einfluss des Sonnenlichts, oder durch Eintauchen in Chlorwasser, oder eine Auflösung eines unterchlorigsauren Salzes verliert, während dagegen die ohne Faulen gewonnene Faser schon durch blosses Bleichen weiss wird.

Die Baumwollenfaser ist in der Pflanze selbst weiss. Sie ist dreikantig, und davon leitet man die scharfe Beschaffenheit derselben ab, welche bewirkt, dass man sich z. B. während des Schnupfens nicht gern eines baumwollenen Tuches bedient, dass man Baumwolle nicht als Charpie zu chirurgischem Behuf brauchen kann u. s. w.

In chemischer Hinsicht betrachtet, verhalten sich diese Faser-Substanzen, so viel man darüber weiss, zu Chlor, Säuren und Alkalien, gerade so, wie vom Holze erwähnt wurde.

Ihre Anwendung zu Geweben ist älter als die Geschichte, die ägyptischen Mumien sind in Binden von Baumwolle eingewickelt, welche indessen, nach einer Existenz von 30 Jahrhunderten, ganz spröde geworden ist, und die nordischen Völkerschaften, welche das südliche Europa überschwemmten, trugen, von ihrem ersten Zusammentreffen mit den Römern an, leinene Kleider.

Von einer etwas veränderten Faser wird das Papier bereitet. Man lässt Leinen oder Baumwolle, mit Feuchtigkeit durchtränkt, in Haufen liegen, bis Fäulniss einzutreten anfängt, und zerrührt dann das Ganze durch eine eigene Maschinerie zu einem Brei, welcher auf ein ausgespanntes Gewebe von Metalldrath genommen wird, wo er sein Wasser abfliessen lässt, worauf die Fasern der zurückgebliebenen Masse beim Trocknen zusammenhaften, was man noch mehr durch starkes Pressen befördert. Zur Bereitung eines Pa-

pieres, worauf man schreiben kann, ohne dass es durchschlägt, ist es erforderlich, dass die Porosität zerstört werde, was dadurch bewirkt wird, dass man es mit einer gemischten Auflösung von Leim und Alaun benetzt, wodurch das Papier nach dem Trocknen für Flüssigkeiten undurchdringlich wird. — Die Kunst Papier zu verfertigen, ist arabischen Ursprungs. Schon im Jahre 704 war den Arabern die Verfertigung von Baumwollenpapier bekannt. In der letzten Hälfte des 13. Jahrhunderts wurde die Bereitung des Papieres aus Leinen bekannt, und zwischen 1760—70 zeigte Schäfer, dass man aus Heu, Stroh, Sägespähnen und Blättern Papier machen könne; und später hat man gelernt, dasselbe auch aus Tannen- und Fichtennadeln, und anderen ähnlichen Substanzen zu machen.

c. *Fasersubstanz* der reifen Früchte, wie der Aepfel, Birnen, Citronen, Pomeranzen u. a., der saftigen Wurzeln, wie der Kartoffel, Runkelrüben, gelben Rüben u. a., welche nach Auspressung des Saftes und Behandlung des Ausgepressten mit den zuvor erwähnten Auflösungsmitteln zurückbleibt, gehört ebenfalls zu dem vegetabilischen Faserstoff, ist aber bis jetzt noch nicht untersucht worden. Bei den Aepfeln beträgt er, mit Ausnahme der Schale und des Kerngehäuses, keine 4 Procent vom Gewicht der Aepfel. Einhof fand, dass Kartoffeln, aus denen man alle in Wasser auflöslichen, oder durch Reiben mechanisch ablösbaren Theile abgeschieden hatte, einen Faserstoff zurücklassen, der viele Charactere der Stärke besitzt. Er bildet durchscheinende, zähe Fasern, die zu einer weissgrauen, gesprungenen, harten Masse eintrocknen, die durch anhaltendes Kochen in Wasser zuerst zu einem durchscheinenden Klumpen erweicht, und zuletzt einen ebenfalls durchscheinenden Kleister bildet. In ungekochtem Zustand mit Wasser angerührt, wird er schnell sauer und ist nach zwei Tagen in Essig verwandelt. Vauquelin hält diese Substanz für ein inniges Gemenge von Stärke und Pflanzenfaser. Sie scheint von derselben Natur zu sein, wie die unlösliche Hülle der Stärkekörner, wovon bereits bei der Stärke die Rede war. Das isländische Moos, durch Kochen von der Stärke befreit, hinterlässt ebenfalls ein Skelett, welches, ausser seiner Auflöslichkeit in kochendem Wasser oder in kochenden verdünnten Säuren, noch viele

andere Eigenschaften der Stärke hat; aber durch Kochen wird es in eine weiche, halb schleimige Materie verwandelt, welche durch Digestion mit basisch essigsaurem Bleioxyd oder mit Galläpfelinfusion erhärtet, indem sie im ersteren Falle Bleioxyd, und in letzterem Gerbsäure aufnimmt.

Proust fand in der Gerste (*Hordeum vulgare*) eine Substanz, die sich mit der Stärke ausscheidet, und die, nach der Auflösung dieser letzteren in mit etwas Säure versetztem Wasser, als ein gelbliches, sägespähnartiges Pulver zurückbleibt, das bei der Destillation kein Ammoniak gab, mit Salpetersäure aber Oxalsäure, Essigsäure und eine Spur von bitterem Stoff bildete. Er nannte dieselbe *Hordein*, und gab an, dasselbe werde beim Keimen der Gerste in Stärke umgewandelt.

*d. Fungin (Schwammskelett).* Unter diesem Namen hat Braconnot die nach Auspressung und Behandlung der Schwämme mit Wasser, Alkohol und verdünnten Alkalien zurückbleibende Substanz beschrieben. Es ist weiss oder weissgelb, faserig, in feuchtem Zustand weich, wenig elastisch und von fadem Geschmack.

In trocknem Zustand brennt es, ohne zu schmelzen oder sich aufzublähen, mit ziemlich lebhafter Flamme, mit dem Geruch nach gebranntem Brod und Zurücklassung einer weissen Asche. Bei der trocknen Destillation gibt es 0,303 einer, Ammoniak und Essigsäure enthaltenden Flüssigkeit, 0,21 eines dicken braunen Oels und 0,263 Kohle, nach deren Verbrennung 0,079 Asche, phosphorsauren Kalk enthaltend, zurückbleiben. In Wasser aufgeweicht und in der Luft gelassen, wird es weicher und fault, anfangs mit fadem, hernach mit faulem thierischen Geruch. Das Wasser reagirt weder sauer noch alkalisch, enthält etwas Schwefelwasserstoff und gibt mit Essigsäure einen schleimigen Niederschlag. Von Schwefelsäure wird das Fungin verkohlt. Salpetersäure löst dasselbe mit Gasentwickelung auf; es wird erst gelb, erweicht dann, schwillt auf und verwandelt sich in bitteren Stoff, Gerbstoff, Oxalsäure und Cyanwasserstoffsäure. Durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure verwandelt es sich in eine gallertartige, sich auflösende, und durch Alkali wieder fällbare Substanz. Eine concentrirte Auflösung von kaustischem Kali löst dasselbe im Kochen langsam zu einer seifeähnlichen,

durch Säuren in Flocken fällbaren Masse auf. In feuchtem Zustand nimmt das Fungin aus der Galläpfeltinctur Gerbsäure auf und färbt sich braungrau.

Ein dem Fungin sehr ähnlicher Stoff wird, nach Brandes, erhalten, wenn man die Tremellenarten (grüne, gallertartige Gewächse, die nach häufigem Regen in der warmen Jahreszeit aus der Erde hervorschiessen) zerrührt, zwischen Papier presst, mit Alkohol, Aether, verdünnten Säuren und Alkalien auszieht und trocknet. Er bildet eine durchscheinende Haut, die in Wasser gallertartig wird, und von Galläpfelaufguss gegerbt werden kann. Nach dem Einäschern hinterlässt er phosphorsaure Kalkerde.

## C. Rinde.

Sie bildet die äusserste Bedeckung der Pflanzen. Sie besteht, gleich wie die Haut der Thiere, aus einem Oberhäutchen (Epidermis) und einer lebenden Rinden-Substanz, welche bei den kleineren Stämmen und Aesten eine grüne, mit Säften erfüllte Masse bildet, die oft Stoffe von grosser Wichtigkeit zu medicinischem und ökonomischem Behufe enthält. Beim Wachsen des Stammes bilden sich Oberhaut und saftige Rinde nicht in gleichem Verhältniss, sondern die äussere Schicht der ersteren berstet und stirbt ab, und bleibt dann als eine an Dicke beständig zunehmende Bekleidung, voller unregelmässiger Längenrisse, sitzen. Auf diese Art bildet sie z. B. bei dem Korkbaum (*Quercus Suber*) den allgemein angewandten Kork. Als Gegenstand chemischer Untersuchung haben wir demnach zu betrachten *a)* die lebende Rinde, *b)* die todte Rinde und Kork, und *c)* das alle Theile der Pflanzen umgebende Oberhäutchen.

*a) Die lebende Rinde*, wie das Holz mit Aether, Alkohol, verdünnten Säuren und verdünnten Alkalien behandelt, lässt eine in diesen Reagentien unauflösliche Substanz zurück, die man gewöhnlich für Pflanzenfaser und für analog mit dem Holz zu halten pflegt, was gleichwohl nicht der Fall ist. Die eigene Masse der Rinde hat ihre, von denen des Holzes bestimmt unterschiedenen Charaktere. Ihr Aussehen, Zusammenhang, die Art zu brennen u. s. w., sind alle anders, wie beim Holze, und zeigen verschiedene Zusammensetzung

und anders beschaffene chemische Eigenschaften an; bis jetzt ist sie indessen noch nicht der Gegenstand einer zur Erforschung ihrer Natur besonders angestellten Untersuchung gewesen.

*b) Die todte Rinde* scheint nichts Anderes, als dieselbe Substanz zu sein, die aber durch natürliche Prozesse, durch den Einfluss des Regens, der Luft und des Lichts von den auflöslichen Stoffen befreit ist, und deren zu äusserst gelegene Theile zugleich selbst durch den Einfluss derselben Prozesse etwas verändert worden sind.

Sie ist ebenfalls noch nicht weiter untersucht worden, ausgenommen in Gestalt von derjenigen Art, welche als Kork bekannt ist, der indessen in vielen seiner Charaktere so wesentlich von der todten Rinde unserer gewöhnlichen Bäume abweicht, dass man mit Unrecht von den bekannten chemischen Eigenschaften des Korkes auf die von jener schliessen würde.

Der Kork ist eine elastische Masse von bekannten äusseren Eigenschaften und einer zelligen Textur, der in seinen Zwischenräumen noch einige fremde Stoffe enthält, die sich durch Auflösungsmittel aus geraspeltem Kork ausziehen lassen. Mit dem ganzen glückt dies nur auf der Oberfläche. Nach Chevreul's Versuchen bleiben vom Korke, nach der Behandlung mit Auflösungsmitteln, nur 0,7 in letzteren unauflösliche Substanz zurück, die er *Suberin* nennt. Dasselbe hat noch unverändert das Ansehen des Korkes, ist leicht entzündlich, brennt unter Aufblähen mit klarer, leuchtender Flamme, und hinterlässt eine lockere Kohle. Bei der Destillation gibt es Wasser, zuerst ein farbloses und darauf ein gelbes Oel, welche beide, so wie das Wasser, sauer sind; ferner ein braunes Oel, etwas Ammoniak, eine krystallinische fette, in kaustischer Lauge unauflösliche Substanz, brennbare Gase und eine poröse Kohle, ¼ vom Gewicht des Korks betragend. Der Kork wird von Schwefelsäure geschwärzt. Mit Salpetersäure liefert er merkwürdige Producte, und darunter eine eigene Säure, deren Bereitung und Eigenschaften weiter unten beschrieben werden. Chevreul erhielt durch Einwirkung der Salpetersäure auf Kork folgende Producte:

| | In gewöhnl. Zustand. | | Mit Wasser gewaschen. | | Suberin. |
|---|---|---|---|---|---|
| Weissen unauflöslichen Faserstoff | 0,18 | — | 0,90 | — | 1,0 |
| Harz | 14,72 | — | 17,50 | — | 10,0 |
| Oxalsäure | 16,00 | — | 10,60 | — | 7,6 |
| Korksäure | 14,40 | — | 19,6 | — | 22,4 |

Was hier an 100 fehlt, ist eine gelbe, bittere, in der Mutterlauge aufgelöste Substanz, so wie Kohlensäuregas und Wasser, die auf Kosten der Säure aus den Bestandtheilen des Korks gebildet wurden. Das Suberin wird nach Boussingault mit Zurücklassung von etwas Pflanzenfaser und einer harzähnlichen Substanz von kaustischem Kali und auch von Ammoniak aufgelöst, und daraus durch Säuren mit dunkelbrauner Farbe gefällt. Dieser Niederschlag liefert bei der Behandlung mit Salpetersäure Korksäure.

Chevreul führt an, dass er aus der Rinde (*le tissu de l'epiderme*) von Birken-, Kirschen- und Pflaumen-Bäumen mittelst Salpetersäure eine um so grössere Menge Korksäure erhalten habe, je reiner die Rinde gewesen wäre, woraus also zu folgen scheint, dass wenigstens die noch junge, nicht zersprungene Rinden-Substanz mit dem Korke eine ähnliche Zusammensetzung habe. Zuvor mit Wasser und Alkohol behandelte junge Birkenrinde gab unauflösliche holzartige Substanz 0,8, Harz 13,6, Korksäure 26,6, und das Uebrige war eine zähe, bittere, gelbliche Substanz, die keine Oxalsäure enthielt. Indessen stimmt die Substanz der jungen Birkenrinde, nach John, auch darin mit dem Suberin überein, dass sie im Kochen von kaustischem Kali mit brauner Farbe aufgelöst und daraus durch Säuren in gelben, beim Trocknen braun werdenden Flocken gefällt wird. Diese lösen sich etwas in kochendem Alkohol auf, woraus sie sich beim Erkalten grösstentheils wieder niederschlagen.

*c. Das Oberhäutchen (Epidermis)* umgibt äusserlich die Rinde, bekleidet die Blätter und ihre Stiele, und endlich die Frucht selbst. Man erhält es am leichtesten in seiner Reinheit von fleischigen Früchten oder Wurzeln, von denen es sich ganz ablösen lässt, wie z. B. von gekochten Kartoffeln. Es ist für Luft und Wasser ganz undurchdringlich, und schützt dadurch die Pflanzen vor dem Einflusse einer Menge fremder Stoffe, mit denen sie in Berührung kommen

können. Diese Oberhäutchen sind, nach Ausziehung der darin enthaltenen auflöslichen Stoffe, wie z. B. des Farbstoffs in den Schalen der rothen Weintrauben, in den gewöhnlichen Auflösungsmitteln unauflöslich; sie sind durchsichtig und oft wie eine thierische Haut gleichförmig und zusammenhängend. Bisweilen sind sie weich und biegsam, mit Flüssigkeiten erfüllt, bisweilen trocken und elastisch, wie die Hülsen, womit trockene Samen, wie z. B. die Getreidearten, umgeben sind; bisweilen sind sie hart, fest und unbiegsam, wie z. B. die Schalen der Nüsse und der Kerne der Steinfrüchte; aber welche chemische Eigenschaften diese Schalen haben, ob sie denen des Holzes oder Korks, oder keinen von beiden ähnlich sind, ob sie unter sich eine analoge Zusammensetzung haben oder nicht, ist bis jetzt noch gar nicht untersucht.

Das Oberhäutchen der Gräser bietet, nach Humphry Davy's Untersuchungen, die Eigenheit dar, dass es eine grosse Menge Kieselerde enthält, die darin abgesetzt ist, und sich oft vermittelst des Microscops als ein glänzendes, glasartiges Netzwerk entdecken lässt, wodurch die Rinde jene Rauheit und Schärfe bekommt, dass z. B. das gewöhnliche spanische Rohr (*Calamus Rotang*) nicht selten am Stahl Funken gibt, und dass sich der Schachtelhalm (*Equisetum hyemale*) zum Schleifen von Holzarbeiten benutzen lässt. Davy fand in der äusseren Rinde von dickem spanischem Rohr (*Chamaerops excelsa*) 90 Proc. Kieselerde, in der des Bambusrohres 71,4 Proc., in der vom gewöhnlichen dünnen spanischen Rohr 48,1 Proc., und in den Halmen unserer gewöhnlichen Getreidearten ungefähr 5 Procent. Ueber diesen Kieselerdegehalt in den Gattungen *Equisetum*, *Calamus* und *Spongia* sind später auch von Struve Versuche angestellt worden. Er fand, dass die Kieselerde in den Pflanzen nicht als Silicat enthalten ist, sondern frei und nicht mit unorganischen Basen verbunden, wiewohl die Asche Zeichen von Schmelzung zeigt, da sie Basen enthält, die von den pflanzensauren Salzen zurückbleiben. Er zeigte ferner, dass die Kieselerde sich in den Pflanzen in dem Zustande befindet, in welchem sie in Kalilauge auflöslich ist, so dass, wenn man eine Pflanze mit kaustischer Kalilauge behandelt, aus der Pflanze alle Kieselerde ausgezogen wird. Die an Kieselerde reiche Asche von *Equisetum hiemale* und *Spongia la-*

*custris* behält nach Verbrennung der Pflanze die Gestalt derselben, und das Skelett von *Spongia* besteht aus einer Menge, unter einem stark vergrössernden Microscop erkennbaren, durchscheinenden Nadeln, die durch ihre Zusammenwebung eine unzählige Menge von Zellen bilden. *Spongia lacustris* enthält bis zu 40 Procent Kieselerde. Diese Skelette werden durch Behandlung mit verdünnten Säuren nicht verändert, sie ziehen daraus unter schwachem Aufbrausen nur ein wenig Kali und Kalk aus. Wenn Struve daraus schliesst, dass die Kieselerde das Skelett der Pflanzen ausmache, so ist diese Folgerung etwas zu allgemein, zumal es wohl nicht geläugnet werden kann, dass dieses aus Holz besteht, wenn es auch möglich wäre, dass dieses bei einigen niederen Pflanzenformationen durch einen solchen unverbrennlichen mineralischen Körper ersetzt werden könnte. Das mit Säure behandelte Skelett der vorhin erwähnten Pflanzen fand er folgendermaassen zusammengesetzt:

| | Equisetum hiemale. | | Equisetum limosum. | | Equisetum arvense. | | Spongia lacustris | | Epidermis von Calamus Rotang. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kieselerde | 97,52 | — | 94,85 | — | 95,48 | — | 94,66 | — | 99,20 |
| Kalkerde | 0,69 | — | 1,57 | — | 1,64 | — | 2,99 | — | 0,54 |
| Thonerde | 1,70 | — | 0,99 | — | 2,56 | — | 1,77 | — | 0,00 |
| Manganoxyd | 0,00 | — | 1,69 | — | 0,00 | — | 0,00 | — | 0,00 |

Hiernach will es jedoch scheinen, als wären in diesen Kieselerdeskeletten eingemischte Doppelsiliciate von Kalkerde und Thonerde enthalten, wovon selbst ein Theil durch die vorhergehende Einwirkung der Säure zersetzt worden sei, zumal Struve fand, dass diese auch Thonerde auszog. Dieser Gegenstand ist wichtig genug, um noch weiter untersucht zu werden.

# Von den fett- und harzhaltigen Milchsäften der Pflanzen und den sogenannten Gummiharzen.

Unter der Benennung von Gummiharzen versteht man Gemenge von Pflanzenstoffen, die, in Wasser zu einer Milch aufgeschwemmt, in der lebenden Pflanze von eigenen Gefässen geführt werden, die mehrentheils zwischen den Berührungsflächen zwischen Rinde und Holz sich befinden, und den milchähnlichen Saft in bedeutender Menge auspressen, wenn eines derselben geöffnet wird. Beispiele hiervon haben wir an der weissen Milch, die beim Einschneiden aus den Stengeln von Salat und Mohn aussiekert, oder an der gelben Milch, wovon sich so viel beim Abbrechen eines Stengels vom Schöllkraut (*Chelidonium majus*) ergiesst. Diese Flüssigkeiten sind häufig sehr concentrirt und trocknen an der Luft ziemlich schnell ein, wobei mehrentheils eine hellgraue, gelbe oder meist bräunliche Masse zurückbleibt, die noch weich ist, so dass sich einzelne Theile davon in grössere Klumpen zusammenkneten lassen, die dann allmälig erhärten, wiewohl die meisten derselben bei der Wärme der Hand wieder weich werden. Diese so getrockneten Massen haben den Namen Gummiharze (*Gummiresinae*) erhalten, aus dem Grunde, weil sie meistens sowohl Harz als Gummi enthalten. Der Umstand, dass sie in der Pflanze selbst als Emulsion vorkommen, zeigt, dass ihre Bestandtheile nicht alle in Wasser auflöslich sind. Ausser Harz und Gummi können sie eine Menge anderer Stoffe enthalten; solche sind gewöhnlich eine geringe Menge fettes und flüchtiges Oel, bei einigen ein scharfer oder ein giftiger Stoff, Caoutchouc, Salze von Kalk und Kalkerde mit Pflanzensäuren, Extractivstoff u. a.

Obgleich also diese Gummiharze keinen ihnen besonders eigenthümlichen Bestandtheil enthalten, so verdienen sie doch unsere Aufmerksamkeit, theils als eigene chemische Produkte der Thätigkeit des Pflanzenlebens, theils wegen der Anwendung vieler derselben in der Heilkunde.

Die gemeinschaftlichen chemischen Charaktere der Gummiharze sind folgende: Mit Wasser behandelt, lösen sie sich schwer und unvollständig auf, und werden sie mit Wasser geschüttelt oder gerieben, so wird das Unaufgelöste zu einer Emulsion aufgeschwemmt, die sich bisweilen sehr lange als solche erhält. Alkohol löst sie ebenfalls nur unvollständig auf, und hinterlässt zwischen $\frac{1}{2}$ und $\frac{1}{5}$ ihres Gewichts unaufgelöst; die Auflösung ist aber klar. Besser sind sie in schwachem Spiritus auflöslich, weil derselbe Harz, Gummi, Extractivstoff und Salze aufzunehmen vermag. Vollständig werden sie nur von verdünnten Auflösungen von kaustischem Alkali aufgelöst, wobei nur zufällige Einmengungen oder niedergeschlagene Salzbasen unaufgelöst bleiben. Auch von Säuren, zumal concentrirten, werden sie besser, als von Wasser aufgenommen, werden aber dabei von den Mineralsäuren meistens zersetzt. Hatchett fand, dass sie von Schwefelsäure in Gerbstoff verwandelt werden, und nachher bei dem Ausziehen mit Wasser zwischen $\frac{1}{3}$ und $\frac{2}{3}$ ihres Gewichts Kohle zurücklassen.

Folgende Gummiharze verdienen hier angeführt zu werden.

*Ammoniakgummi* soll, nach früheren Angaben, aus der Wurzel von *Heracleum gummiferum* siekern und in Lybien, Abyssinien und dem südlichen Aegypten gesammelt werden. Zufolge späterer Angaben von Don soll es weder von dieser Pflanze, noch von einer anderen Species dieser Pflanzengattung gewonnen werden. Der Name Ammoniacum soll durch Veränderung des Worts Armeniacum entstanden, und die Pflanze, von der es gewonnen wird, eine vorher nicht bekannt gewesene sein, daher er sie *Dorema armeniacum* nennt. Es besteht aus gelben, röthlichen und milchweissen, grösseren oder kleineren Körnern, die zu grösseren Klumpen zusammengebacken sind (*Gumm. Amm. in granis*). Eine andere Sorte ist in Kuchen geformt (*in massis*) und brauner, und enthält Sand und Sägespähne eingemengt. Es hat einen starken und widrigen Geruch, wie aus dem von Bibergeil und Knoblauch gemischt, und dieses rührt von einem darin enthaltenen flüchtigen Oel her; es schmeckt anfangs süsslich, hintennach aber widrig herbe und scharf. Es erweicht durch die Wärme der Hand, lässt sich aber nicht durch stärkere Wärme schmelzen, so dass es flüchtig wird.

In der Kälte ist es spröde und lässt sich pulvern. Sein spec. Gewicht ist 1,207. Bei der Destillation mit Wasser gibt es das flüchtige Oel ab und wird geruchlos; das destillirte Wasser hat seinen Geruch, und auf seiner Oberfläche schwimmen Tropfen von einem wasserklaren, farblosen Oel. Für sich destillirt, gibt es 0,22 saures, ammoniakhaltiges Wasser, 0,12 eines dünnen, und 0,19 eines dicken, brenzlichen Oels, und hinterlässt 0,32 Kohle. Nach vollständiger Verbrennung bleiben 0,011 Asche zurück, die aus kohlensaurem Kali, kohlensaurer und phosphorsaurer Kalkerde besteht. Das übergegangene Oel soll, nach Braconnot, in Berührung mit Kalk Ammoniak entwickeln. Das Ammoniakgummi ist ein Gemenge von:

| | nach Bucholz. | | nach Braconnot. |
|---|---|---|---|
| Harz | 72,0 | — | 70,0 |
| Gummi | 22,4 | — | 18,4 |
| Bassorin (Pflanzenleim, Brac.) | 1,6 | — | 4,4 |
| Flüchtigem Oel, Wasser, Verlust | 4,0 | — | 7,2 |

Das Harz erhält man aus diesem, wie aus allen den folgenden Gummiharzen, durch Behandlung mit Alkohol, Vermischen mit Wasser und Abdestilliren des Alkohols. In diesem Zustande ist es röthlich, durchsichtig, erweicht durch die Wärme der Hand, schmilzt bei +54°, riecht wie das Gummiharz, ist geschmacklos, und wird durch Reiben nicht elektrisch. Im Alkohol ist es leicht auflöslich; Aether scheidet dasselbe in zwei Harze, von denen das eine unaufgelöst bleibt. Auch von fetten und flüchtigen Oelen wird es aufgelöst. Bei höherer Temperatur zersetzt es sich unter Aufblähen und Verbreitung eines eigenen Geruchs. Von Schwefelsäure wird es leicht aufgelöst und daraus durch Wasser niedergeschlagen. Von Salpetersäure wird es in bittere Substanz verwandelt. Von kaustischen Alkalien wird es zu einer unklaren, sehr bitter schmeckenden Flüssigkeit aufgelöst. Das Gummi löst sich, nach der Behandlung mit Alkohol, in Wasser auf. Nach dem Abdampfen ist es rothgelb, durchsichtig, spröde und von schwach bitterem Geschmack. Salpetersäure erzeugt damit Schleimsäure, nebst Aepfelsäure und Oxalsäure. Von Bleiessig wird es vollständig gefällt, aber nicht von neutralem essigsauren oder salpetersauren Bleioxyd und nicht von Kalkwasser. Von salpetersaurem Quecksilber

wird es getrübt. Die von Braconnot pflanzenleimartig genannte Substanz ist in Alkohol unauflöslich, und ist also kein Pflanzenleim. Sie ist auch in Wasser unauflöslich, und ist nach dem Trocknen schwarz.

Das Ammoniakgummi wird häufig als inneres und äusseres Arzeneimittel gebraucht.

*Anthiar*, von *Anthiaris toxicaria*, einem grossen, auf Borneo, Sumatra und Java wachsenden Baume. Es bildet eine rothbraune Masse, von der Consistenz von Wachs. Es schmeckt äusserst bitter und hintennach scharf, und bewirkt auf der Zunge und im Gaumen ein Gefühl von Betäubung. Wasser löst einen Theil davon zu einer bräunlichen Emulsion auf. Alkohol nimmt mehr, als Wasser, davon auf, Aether aber zieht wenig aus. Bei der trocknen Destillation schmilzt es, bläht sich auf und liefert unter den Destillationsproducten Ammoniak. Diese Substanz ist von Pelletier und Caventou untersucht worden. Nach ihnen scheidet sich beim Kochen desselben mit Wasser ein Harz ab, das schmilzt und oben auf schwimmt. Dieses Harz hat seine Eigenthümlichkeiten. Es ist in Wasser ganz unauflöslich, bekommt aber, darin erwärmt, eine Elasticität, die zwischen + 80° und 90° grösser als die von Caoutchouc ist, und sich nach dem Erkalten noch eine Weile erhält; nachher aber wird es hart, so dass es sich pulvern lässt. Von kaltem Alkohol wird es nicht aufgelöst, erweicht aber darin, und ist in kochendem in geringer Menge auflöslich, woraus es sich beim Erkalten wieder in weissen Flocken niederschlägt. Von Aether und flüchtigen Oelen wird es leicht aufgelöst, und scheint also zwischen den gewöhnlichen Harzen und dem Caoutchouc zu stehen. Die Auflösung in Wasser, aus der sich das Harz ausgeschieden hat, lässt beim Filtriren eine dem Salep ähnliche Substanz zurück und scheint Pflanzenschleim zu sein. Beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit setzen sich Häutchen von demselben Schleim ab, der bei einer gewissen Concentration von Alkohol ausgefällt werden kann. Dieser behält dann einen eigenen Stoff aufgelöst, der den eigentche wirksamen Bestandtheil des Anthiars auszumachen scheint, und der sich beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols in Gestalt einer körnig krystallinischen Masse von gelbbrauner Farbe absetzt. Er hat einen äusserst bitteren

Geschmack, ist in Wasser und Alkohol leicht auflöslich, unauflöslich in Aether. Seine Auflösung in Wasser reagirt schwach alkalisch, und Pelletier und Caventou vermuthen, dass er eine Salzbasis sein könne, wiewohl er weder von Ammoniak noch Talkerdehydrat aus seiner Auflösung gefällt wird. Galläpfelinfusion schlägt ihn nieder, und dieser Niederschlag ist in Alkohol auflöslich, wie es überhaupt mit den Verbindungen der vegetabilischen Salzbasen mit der Gerbsäure der Fall zu sein pflegt.

Das Anthiar wird, wie das Upasgift, von den Eingebornen im ostindischen Archipelagus zur Vergiftung der Pfeile gebraucht, es ist aber davon eine weit grössere Menge, als vom Upasgift, zur Hervorbringung derselben Wirkung nöthig. Weder das Harz noch der Pflanzenschleim haben an diesen Wirkungen Theil, die hauptsächlich in einer Affection des Darmkanals mit Erbrechen und Durchfall bestehen, die sich mit Convulsionen und, nach längerer Dauer dieser Symptome, mit dem Tode endigen. Ein viertel Gran des wirksamen Stoffs oder ½ Gran des ganzen Gummiharzes, in die Pleura eines Kaninchens injicirt, bewirkten in fünf Minuten den Tod des Thieres unter Convulsionen.

*Asa foetida*, Stinkasant, wird von der Wurzel von *Ferula asa foetida* durch Einschnitte gewonnen. Frisch eingetrocknet, ist sie hellgelb, wird aber mit der Zeit dunkler. Sie besteht aus gelben, hellbraunen und weissen, zu einer Masse zusammengeleimten Körnern. Sie hat einen starken, sehr unangenehmen Geruch und Geschmack, nimmt vom Nagel Eindruck an und wird in den Händen weich. Spec. Gewicht 1,327. Brennt, wie Campher, mit klarer Flamme. In Wasser löst sie sich unvollständig zu einer schmutzigen Milch; am besten wird sie von, mit einer Säure oder einem Alkali versetzten Alkohol aufgelöst. Bei starker Kälte lässt sie sich pulvern. Nach der Analyse von Brandes enthält die Asa foetida 48,85 Harz, 4,6 flüchtiges Oel, 19,4 Gummi, mit Spuren von Kali und Kalksalzen mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure und Aepfelsäure, 6,4 Pflanzenschleim, 1,4 Extractivstoff mit essigsaurem und äpfelsaurem Kali, 0,4 äpfelsauren Kalk, 6,2 schwefelsauren Kalk mit Spuren von schwefelsaurem Kali, 3,5 kohlensauren Kalk, 0,4

Eisenoxyd und Thonerde, 6,0 Wasser und 4,6 fremder Einmengungen von Sand und Pflanzenfaser.

Das flüchtige Oel ist die Ursache des unangenehmen Geruchs; es schwimmt auf Wasser, ist äusserst flüchtig, frisch bereitet farblos und wasserklar, wird aber nachher gelb. Sein Geruch verbreitet sich sehr weit. Es schmeckt zuerst mild, dann bitter und scharf. Zur Auflösung bedarf es 2000 Th. Wassers, ist aber in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether auflöslich. Dieses stinkende Oel enthält, nach Zeise, Schwefel, riecht daher beim Verbrennen nach schwefliger Säure, und liefert, beim Erhitzen mit Kalium, ein mit Kohle gemengtes Schwefelkalium.

Das Harz wird von Aether in zwei Harze getrennt, von denen das eine 1,6 vom Gewicht der Asa foetida ausmacht, in Aether unauflöslich ist, aber leicht von Alkohol, Alkali, Terpenthinöl und Mandelöl aufgelöst wird. Es ist dunkelgelb, spröde, geschmacklos und leicht schmelzbar. — Das andere Harz, in Aether leicht auflöslich, ist dunkel grünbraun, spröde, von muschlichem Bruch, riecht gewürzhaft und schmeckt anfangs unbedeutend, nachher aber anhaltend zwiebelartig und bitter; beim Erhitzen schmilzt es und riecht dann sehr unangenehm. In Alkohol, sowohl wasserhaltigem als wasserfreiem, in Aether, Terpenthinöl und Mandelöl ist es leicht auflöslich. Von Chlor wird es gebleicht. Von Schwefelsäure wird es aufgelöst und daraus durch Wasser niedergeschlagen. Mit der Säure erhitzt, entwickelt sich schwefligsaures Gas, und wird dann die Flüssigkeit verdünnt und mit Alkali gesättigt, so nimmt sie an der Oberfläche eine himmelblaue Farbe an. Von Salpetersäure wird es pomeranzenroth, dann schwefelgelb, bitterschmeckend, in Wasser etwas auflöslich, unauflöslich aber in Aether, so wie in fetten und flüchtigen Oelen. Bei Einwirkung der Säure wird Oxalsäure und, nach Brandes, auch Schleimsäure erzeugt. Es verbindet sich mit Salzsäure und verliert dabei das Grünliche in der Farbe, so wie seine Auflöslichkeit in Spiritus, reagirt sauer, und wird dann nur von kochendem, wasserfreien Alkohol aufgenommen. Die überstehende Salzsäure färbt sich blassroth, und wird beim Sättigen mit Alkali unklar und an der Oberfläche himmelblau. In kochendheisser, concentrirter

concentrirter Essigsäure löst es sich auf und scheidet sich daraus beim Erkalten wieder aus.

Die Asa foetida wird in der Heilkunde sehr viel gebraucht. Sie verdankt ihre Wirksamkeit dem flüchtigen Oel und dem Harz. Sobald sie durch Alter ihren Geruch verloren hat, ist sie unwirksam. In Indien pflegt man die Schüsseln damit zu bestreichen, um dadurch die Speisen zu würzen.

*Bdellium* wird von einem in der Levante wachsenden Baume, *Amyris Niouttout*, gewonnen. Wir erhalten es in kleinen, eckigen, durchscheinenden Klumpen, von röthlicher Farbe und glänzendem Bruch, von schwachem, unangenehmem Geruch und einem widrigen terpenthinartigen Geschmack. Beim Kauen zergeht es und klebt an den Zähnen. Sein spec. Gewicht ist 1,371. Beim Erhitzen erweicht es, und angezündet verbrennt es mit einem balsamischen Geruch. Von kaustischem Alkali wird es vollständig aufgelöst. Bei der Destillation gibt es unter andern Ammoniak. Es besteht, nach Pelletier, aus 59,2 Harz, 9,2 Gummi, 30,6 Pflanzenschleim, 1,2 flüchtigem Oel (und Verlust). — Das flüchtige Oel ist schwerer als Wasser. Das Harz ist durchsichtig, wird aber durch Kochen mit Wasser weiss und undurchsichtig. Es schmilzt zwischen + 55° und 60°. Das Gummi ist gelbgrau, gibt mit Salpetersäure Oxalsäure, ohne Zeichen von Schleimsäure. Eben so der Pflanzenschleim, der mit Wasser schleimig, von Alkohol coagulirt, und von Salpetersäure zu einer dünnen Flüssigkeit aufgelöst wird.

Das Bdellium wurde sonst in der Heilkunde angewendet, jetzt wird es aber nur wenig mehr gebraucht.

*Euphorbium* wird von *Euphorbia officinarum*, *antiquorum* und *canariensis*, im Inneren von Afrika, erhalten. Es kommt in grösseren, weniger rundlichen Stücken zu uns, oft mit Löchern durchsetzt, von den Stacheln der Pflanze, um die es erstarrte, und ist äusserlich schmutziggelb oder röthlich und inwendig weiss. Es ist trocken, leicht zu pulvern, nicht selten mit fremden, eingemengten Stoffen verunreinigt, hat keinen Geruch und schmeckt anfangs nicht, nachher aber scharf, so dass dadurch Zunge und Gaumen entzündet werden. Man muss den Mund mit Oel ausspühlen, um den Geschmack ganz los zu werden. Diese Substanz ist so

scharf, dass wenn man beim Pulvern derselben nicht die grösste Vorsicht beobachtet, Nase, Augen und oft das ganze Gesicht durch den Staub inflammirt werden. Es ist von Laudet, Braconnot, Pelletier und Brandes analysirt worden. Dieselben fanden darin:

| | Laudet. | Braconnot. | Pelletier. | Brandes. |
|---|---|---|---|---|
| Harz | 64,0 | 37,0 | 60,8 | 43,77 |
| Wachs | — | 19,0 | 14,4 | 14,93 |
| Caoutchouc | — | — | — | 4,84 |
| Gummi | 23,3 | — | — | — |
| Aepfelsaures Kali | — | 2,0 | 1,8 | 4,90 |
| Aepfelsauren Kalk | — | 20,5 | 12,2 | 18,82 |
| Pflanzenschleim (Bassorin) | — | — | 2,0 | — |
| Holz und Unauflösliches | 9,3 | 13,5 | — | 5,60 |
| Schwefelsaures Kali | — | — | — | 0,45 |
| Schwefelsauren Kalk | — | — | — | 0,10 |
| Phosphorsauren Kalk | — | — | — | 0,15 |
| Wasser | — | 5,0 | 8,0 | 5,40 |
| | 96,6 | 97,0 | 99,2 | 98,96 |

Pelletier fand ausser dem Wasser auch flüchtiges Oel, und Brandes im Wachs 13,7 Cerin und 1,23 Myricin. Da nur Laudet Gummi fand, so ist es ziemlich gewiss, dass er die äpfelsauren Salze für Gummi hielt, und dass also dieser Bestandtheil im Euphorbium nicht vorhanden ist. Das Harz macht seinen Hauptbestandtheil aus. Es ist rothbraun, durchscheinend, spröde, nimmt jedoch vom Nagel Eindruck an, ist idioelektrisch, riecht süsslich, schmeckt brennend, schmilzt in der Hitze, verkohlt sich, ohne bedeutendes Aufblähen, und riecht dabei nach Benzoë. Von Alkohol wird es leicht aufgelöst und mit fetten Oelen lässt es sich zusammenschmelzen. Von concentrirter Schwefelsäure wird es aufgelöst und daraus durch Wasser gefällt. Kalte Salpetersäure verwandelt es in eine gelbe bittere Substanz, die nicht von Wasser, wohl aber von Alkohol aufgelöst wird. In der Wärme wird das Harz von der Säure aufgelöst, schlägt sich aber bei der Abkühlung wieder in Gestalt einer gelben, harzähnlichen Substanz nieder. Die Säure enthält Spuren von Oxalsäure und, nach Brandes, auch von Schleimsäure. Von kalter Salzsäure wird es nicht angegriffen, in der kochenden aber etwas aufgelöst. In kausti-

schem Kali löst es sich schwer auf, und schlägt sich durch Verdünnung partiell nieder. Auch in Ammoniak ist es etwas auflöslich. Dieses Harz ist giftig und zieht auf der Haut Blasen.

Buchner und Herberger geben an, dass vollkommen mit Wasser extrahirtes Euphorbium 0,45 von seinem Gewicht Harz zurücklasse, welches durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol zersetzt werden kann in ein negativeres Harz, welches niederfällt, und 0,13 davon beträgt, und in ein weniger elektronegatives, welches in der Auflösung zurückbleibt. Sie betrachten das Euphorbiumharz als eine salzartige Verbindung eines sauren Harzes mit einem basischen, welches letztere sie *Euphorbin* nennen. Das erstere wollen wir Alphaharz, das andere Betaharz und ein drittes, wovon das Nähere weiter unten, Gammaharz des Euphorbiums nennen.

Das Alphaharz wird erhalten, wenn die auf die eben angeführte Weise aus der Alhohollösung gefällte Bleioxyd-Verbindung mit Spiritus gewaschen und hierauf mit Schwefelwasserstoff in Wasser zersetzt wird, worauf man dieses abtropfen lässt, und das Harz mit Alkohol auszieht. Man kann den Niederschlag auch zersetzen durch Auflösen in einem Gemische von Salzsäure und Alkohol, und das Harz aus der filtrirten Lösung mit Wasser ausfällen. Dieses Harz ist dunkelbraun, hat einen bitteren, scharfen Geschmack, begleitet von einem unerträglichen Brennen im Schlunde. Es ist ein wenig in Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol und Alkali, und schwer löslich in Aether.

Das Betaharz wird durch Fällung mit Wasser aus der Lösung erhalten, woraus das Alphaharz abgeschieden ist. Der Niederschlag ist ein Resinat von Bleioxyd, und ist gallertartig. Sie schreiben vor, ihn wieder in Alkohol aufzulösen, aus der Lösung das Bleioxyd mit Schwefelsäure zu fällen, und aus der filtrirten Lösung das Harz mit Wasser zu fällen. Kürzer dürfte es sein, die Lösung sogleich mit Schwefelsäure zu fällen, und hierauf das Harz mit Wasser. Wenn die in der Flüssigkeit zurückbleibende Essigsäure etwas Harz zurückhalten sollte, so könnte dieses durch genaue Sättigung mit Alkali daraus erhalten werden. Beim

Verdunsten der Lösung dieses Harzes in Alkohol bleibt es als ein klarer, farbenloser, oder, in dickeren Lagen, gelblichrother Firniss zurück, der glänzend und spröde ist, bitter und hinten im Schlunde zugleich etwas scharf schmeckt. In Alkohol ist es wieder leicht löslich, aber wenig oder nicht in alkoholfreiem Aether. In Alkalien ist es löslich, das Resinat aber ist in einer Flüssigkeit mit überschüssigem Alkali unlöslich. Mit Hülfe von Wärme ist es in concentrirter Salzsäure löslich; eben so, wiewohl in geringerem Grade, in etwas verdünnter Schwefelsäure, Salzsäure etc. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zersetzt.

Das Gammaharz wird, nach H. Rose, erhalten, wenn der in Wasser unlösliche Theil des Euphorbiums, zuerst mit kaltem und dann mit siedendem Alkohol ausgezogen wird. Aus dem letzteren schiesst es beim freiwilligen Verdunsten in Krystallen an. Es ist ein vollkommen indifferentes Harz, und besteht, nach Rose's Analyse, aus 81,70 Kohlenstoff, 11,36 Wasserstoff und 6,94 Sauerstoff. Rose glaubte, es könne vielleicht mit dem auf gleiche Weise aus dem Elemi erhaltenen, krystallisirten Harze (Seite 67) isomerisch sein; allein in der darnach berechneten Formel fällt der Kohlenstoffgehalt um 2 Procent zu wenig aus, was wohl schwerlich ein Beobachtungsfehler sein möchte.

Das Euphorbium wird in der Heilkunde gebraucht.

*Galbanum* wird, nach Don, nicht wie man gewöhnlich angibt, von *Bubon Galbanum*, sondern von einer anderen Art dieser Umbellifere, die er *Galbanum officinale* nennt und in Afrika, Arabien und Syrien einheimisch ist, gewonnen. Es bildet entweder runde, halb durchscheinende Körner von Haselnussgrösse, die äusserlich weissgelb oder röthlichgelb und inwendig weiss sind, und eine etwas zähe und wachsartige Consistenz haben, oder es sind diese zu grösseren Klumpen zusammengebacken. Je weniger es an Farbe dunkel geworden ist, um so besser ist es. Das Galbanum hat einen starken, wenig angenehmen Geruch, einen bitteren und unangenehmen Geschmack, der zugleich scharf und wärmend ist. In der Wärme erweicht es, und angezündet, brennt es mit Flamme. Sein spec. Gewicht ist 1,212. Es besteht nach Meissner's und Pelletier's Analysen, aus:

| | Meissner. | | Pelletier. |
|---|---|---|---|
| Harz | 65,8 | — | 66,86 |
| Gummi | 27,6 | — | 19,28 |
| Pflanzenschleim | 1,8 | — | — |
| Flüchtigem Oel | 3,4 | — | 6,34 |
| Wasser | 2,0 | | |
| Unauflöslichem | 2,8 | — | 7,52 |

Beide fanden ausserdem Spuren von äpfelsauren Salzen. Bei der trocknen Destillation gibt das Galbanum ein, Essigsäure enthaltendes, Wasser; dann kommt Oel, das zuerst hellgrün, dann blau und zuletzt rothbraun ist.

Das im Galbanum enthaltene flüchtige Oel ist farblos und wasserklar. Sein spec. Gewicht ist 0,92; es riecht zugleich campherartig und nach Galbanum, schmeckt brennend, hintennach kühlend und bitter, und lässt sich leicht mit Alkohol, Aether und fetten Oelen vermischen. Das Harz ist dunkel gelbbraun, durchscheinend, spröde, von glänzendem Bruch und geschmacklos. In Branntwein löst es sich nicht auf, aber leicht in starkem oder wasserfreiem Alkohol und in Aether, so wie auch in Mandelöl. In Terpenthinöl löst es sich, selbst mit Hülfe von Wärme, nur unbedeutend auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es leicht aufgelöst, und von warmer Salpetersäure wird es zerstört, unter Verbreitung des Geruchs nach Essigsäure, unter Bildung von Oxalsäure und mit Hinterlassung einer gelben, bitteren, spröden Substanz, die nicht schmilzt, sondern sich in der Hitze unter Aufblähen und mit einem eigenen Geruch zersetzt. Mit einer Auflösung von Kalihydrat digerirt, verbindet es sich mit Kali, aber die Verbindung scheidet sich von der alkalischen Flüssigkeit ab und löst sich nur in reinem Wasser auf.

Das Galbanum wird als inneres Heilmittel angewendet.

*Gummigutt*, wird von mehreren Pflanzen, wie *Stalagmites cambogioides*, *Cambogia Gutta*, *Hypericum bacciferum* und *cayanense*, gewonnen. Es kommt hauptsächlich von Siam und Ceylon, und hier wird es, nach Graham, von *Charinia* oder *Mangostana morella* erhalten. Wir bekommen es in grossen, rothgelben Massen; es hat einen glänzenden Bruch, ist leicht zu Pulver zu reiben, ist geruchlos und schmeckt erst nach einer Weile scharf. Von Wasser wird es zu

einer gelben Milch, von Alkohol aber zu einer klaren, rothen Flüssigkeit aufgelöst. In Wasser aufgelöstes Alkali nimmt dasselbe mit tief rother Farbe auf. Das Gummigutt besteht, nach Braconnot, aus 80 Th. gelbem Harz, 19. Th. Gummi und 0,5 Th. fremder Einmengungen. John fand darin 89 Th. Harz und 10½ Th. Gummi. Christison, welcher zuletzt mehrere Gummigutt-Arten untersuchte, fand darin:

| | Gummigutt. von Siam. | | Von Ceylon. | |
|---|---|---|---|---|
| | In Stangen, | in Kuchen. | | |
| Harz | 72,2 | 64,8 | 70,2 | 75,5 |
| Gummi | 23,0 | 20,2 | 19,6 | 19,0 |
| Faecula | — | 5,6 | — | — |
| Faserstoff | — | 5,3 | 5,6 | — |
| Wasser | 4,8 | 4,1 | 4,6 | 4,8 |

Das Harz wird durch Alkohol nicht vollständig vom Gummi getrennt. Man muss es desshalb mit Aether ausziehen, wovon es mit gelber Farbe aufgelöst wird. So wie es nach Verdunstung des Aethers zurückbleibt, ist es hyacinthroth und durchscheinend, und gibt ein gelbes Pulver. Es hat weder Geschmack noch Geruch, fliesst schwer beim Schmelzen, und ist idioelektrisch. Mit Alkohol ausgezogen, bildet es noch, in Folge des noch übrigen Gummigehaltes, mit Wasser eine gelbe Milch, und die, obgleich rothe, Auflösung des Harzes in Alkohol bildet mit Wasser eine gelbe Milch, aus der sich nichts absetzt. Chlor bleicht und zerstört die Farbe des Harzes, wenn man dasselbe in Chlorwasser vertheilt; wird das Gemenge eingetrocknet und mit Wasser gekocht, so erhält man eine blassgelbe, in Wasser unauflösliche Substanz, die chemisch gebundene Salzsäure enthält. Salpetersäure verwandelt dasselbe in Bitterstoff, Oxalsäure und Aepfelsäure. Von kaustischem Kali wird es zu einer neutralen, dunkelrothen Flüssigkeit aufgelöst, die sich wie die Verbindungen der Harze mit Alkali im Allgemeinen verhält. Die Verbindungen desselben mit den alkalischen und eigentlichen Erden sind hellgelb und unauflöslich; eben so die mit den farblosen Metalloxyden. Die Verbindung mit Zinnoxydul ist prächtig gelb, die mit Eisenoxydul braun, mit Kupferoxyd grün. Die mit essigsaurem Bleioxyd niedergeschlagene Verbindung mit Bleioxyd enthält, nach Pelletier, ihr halbes Gewicht Bleioxyd.

Das darin enthaltene Gummi scheint mit dem arabischen übereinzukommen. In dem ceylonischen Gummigutt glaubt Christison ungefähr ¾ Procent Cerasin oder eine dem Kirschgummi analoge Substanz gefunden zu haben.

Das Gummigutt wird in der Heilkunde als inneres Mittel angewendet, und die gelbe Milch, die es mit Wasser bildet, ist eine der reinsten gelben Wasserfarben.

*Myrrhe*, von *Amyris Kataf*, in Abyssinien und Arabien, oder, nach Ehrenberg und Hemprich, von einem diesem ähnlichen Baume, den sie Balsamodendron Myrrha genannt haben. Sie bildet eckige Stücke und Körner, von verschiedener bis über Haselnuss-Grösse. Die beste ist durchsichtig, rothbraun, spröde, zeigt im Bruche hellere, krumme Adern, hat einen eigenen starken, Geruch, und einen gewürzhaften, scharfen und herben Geschmack. Die abyssinische Myrrhe ist bisweilen weich und zähe, so dass sie sich wie Talg schneiden lässt. Beim Erhitzen schmilzt sie nicht vollständig. Sie löst sich grossentheils in Wasser zu einer gelblichen Milch auf, und giebt bei der Destillation damit ein flüchtiges Oel. Sie brennt schwer. Bei der trocknen Destillation giebt sie ⅓ einer rothen Flüssigkeit, die essigsaures und kohlensaures Ammoniak enthält, ⅓ braunes Oel und ¼ Kohle. Nach dem Verbrennen hinterlässt sie 3,6 Proc. Asche, die aus schwefelsaurem, kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, etwas schwefelsaurem und kohlensaurem Kali, und einer Spur von Chlorkalium besteht. Alkohol löst die Myrrhe weit weniger als Wasser auf. Ein Gemenge von Salpeteräther und Alkohol, so wie ein Gemenge von Ammoniak und Spiritus löst dieselbe am besten auf. In fetten und flüchtigen Oelen ist sie unauflöslich. Die Myrrhe ist von Braconnot und Brandes untersucht worden. Nach ihnen besteht sie aus:

| | Braconnot. | | Brandes. |
|---|---|---|---|
| Harz | 23,0 | — | 27,8 |
| Flüchtigem Oel | 2,5 | — | 2,6 |
| Gummi | 46,0 | — | 54,4 |
| Pflanzenschleim | 12,0 | — | 9,3 |
| Salzen (Kali und Kalk mit Schwefel-, Benzoë-, Aepfel- und Essigsäure) | — | — | 1,4 |
| Fremder Einmengung | — | — | 1,6 |
| | 83,5 | — | 97,1. |

Das flüchtige Oel ist farblos, wird aber mit der Zeit gelb, ist dünnflüssig, riecht wie Myrrhe, schmeckt anfangs milde, dann balsamisch, campherartig. In der Luft verdickt es sich zu einem Firniss. Es lässt sich nicht mit Spiritus überdestilliren. In Alkohol, Aether und fetten Oelen leicht auflöslich. Verbindet sich mit Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure zu einer rothen, durch Wasser trüb werdenden Flüssigkeit. Wird die Auflösung dieses Oels in Aether mit Salzsäure geschüttelt, so zieht letztere einen grossen Theil Oel aus und bildet damit unter dem Aether eine rothe Flüssigkeit. Das Harz der Myrrhe besteht aus zweien. Wird das mit Alkohol aus der Myrrhe ausgezogene Harz, nach Abscheidung des Alkohols, mit Aether behandelt, so zieht dieser, nach Brandes, 5,56 Proc. vom Gewicht der Myrrhe eines rothgelben, durchscheinenden, bei gewöhnlicher Temperatur weichen und schmierigen Harzes aus, das in der Luft allmälig fester wird. Es schmeckt anfangs wenig, nachher aber stark bitter und scharf. In der Wärme schmilzt es mit Aufblähen, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Terpenthinöl, in geringerer Menge in Mandelöl auf. Mit Ammoniak giebt es eine unklare Auflösung. — Das Harz, welches vom Aether nicht aufgelöst wird, beträgt 22,24 vom Gewicht der Myrrhe; es ist braungelb, halbdurchsichtig, hart, spröde, schmilzt in der Wärme ganz ruhig, hat weder Geruch noch Geschmack, und erweicht zwischen den Zähnen, wie Wachs. Von Alkohol wird es leicht, von Terpenthinöl wenig, noch weniger vom Mandelöl und von Aether gar nicht aufgelöst. Kaustisches Alkali, selbst Ammoniak, löst dasselbe leicht auf. Mit Baryterde vereinigt es sich zu einem in Wasser auflöslichen, in Alkohol unauflöslichen Salz. Das Gummi bildet, nach Ausziehung des Harzes durch Alkohol, ein weissgraues Pulver, das anfangs geschmacklos scheint, hintennach aber gewürzhaft schmeckt. Vom Wasser wird es zu einer schleimigeren Flüssigkeit aufgelöst als durch ein gleiches Gewicht arabisches Gummi entsteht. Diese Auflösung wird von Alkohol, Kalihydrat, Zinn-, Blei-, Quecksilber- und Silber-Salzen mit weisser Farbe gefällt. Salpetersäure zersetzt das Gummi mit grosser Heftigkeit zu Aepfelsäure, Oxalsäure und einem nicht detonirenden Bitterstoff, ohne Zeichen von Schleimsäure. Bei der Destillation gibt dieses Gummi viel essigsaures Ammoniak.

Die Myrrhe wird sehr viel in der Medicin gebraucht, und macht unter andern oft einen Bestandtheil der Zahnmittel aus.

*Weihrauch*, *Olibanum*, von *Juniperus lycia* und *thurifera* in Klein-Asien, und von *Boswellia serrata* in Ostindien. Er kommt in durchsichtigen, spröden Körnern von ungleicher, bisweilen Wallnuss-Grösse, zu uns, hat einen mehligen Ueberzug, eine gelbe oder röthliche Farbe, einen eigenen aromatischen Geruch und schwachen Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 1,221. Auf Kohlen geworfen, riecht er angenehm, entzündet sich leicht und brennt. Bei der Destillation mit Wasser gibt er ein flüchtiges Oel; in Alkohol ist er auflöslich. Beim Erhitzen schmilzt er unvollständig, und giebt bei der trocknen Destillation ganz weniges, saures Wasser, das kaum Spuren von Ammoniak enthält, eine grosse Menge braunen, brenzlichen Oels, 12,5 Proc. Kohle, und in dieser 2,75 Proc. Asche, die aus Kali und Kalk mit Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kohlensäure besteht, und etwas Chlornatrium enthält. Der Weihrauch besteht, nach Braconnot, aus 56 Harz, 5 flüchtigem Oel und 30 Gummi. Nach Pfaff enthält er 53 Harz und 47 Gummi. Das flüchtige Oel ist blassgelb und riecht nach Citronen. Das Harz ist rothgelb, spröde, springt beim Trocknen und ist geschmacklos. Bei +100° erweicht es und erfordert zum Schmelzen eine noch stärkere Hitze. Angezündet brennt es unter Verbreitung eines angenehmen Geruchs. In Alkohol ist es leicht auflöslich. Von Schwefelsäure wird es aufgelöst und daraus durch Wasser gefällt. Von Salpetersäure wird es in einen leicht auflöslichen und einen schwer auflöslichen bittern Stoff verwandelt. Mit kaustischem Kali verbindet es sich zu einer unklaren, emulsionsartigen Flüssigkeit.

Der Weihrauch wird meist nur als Räuchermittel, z. B. zu den Räucherkerzen, dem Räucherpulver, angewendet.

*Olivengummi.* Diese Substanz ist von Pelletier analysirt worden. Sie enthält ein Harz, eine besondere krystallisirbare Substanz, die er *Olivil* genannt hat, und ein wenig Benzoësäure. Von allen diesen Bestandtheilen ist das Olivil der merkwürdigste. Um es darzustellen, löst man das Olivengummi in wässrigem Alkohol und lässt die filtrirte Flüssigkeit an der Luft verdunsten. Das Olivil krystallisirt dann

aus und wird abgeschieden. Bei einem gewissen Punkte der Verdunstung enthält das sich ausscheidende Olivil von dem Harz, wovon man es mit Aether befreit, dann wieder in Alkohol löst, und krystallisiren lässt. Man erhält es dabei in kleinen weissen Nadeln, oder als ein weisses, glänzendes, im Ansehen der Stärke ähnliches Pulver. Das Olivil besitzt keinen Geruch, schmeckt etwas bitter, süsslich, gewürzhaft, schmilzt bei + 70°, gleicht dann nach dem Erkalten einem Harz, und leitet nicht die Elektricität. Bei der trocknen Destillation liefert es kein Ammoniak. In kaltem Wasser ist es wenig löslich; von kochendem Wasser bedarf es 32 Theile zur Auflösung. Während des Erkaltens wird die Lösung milchig, und bleibt auch lange Zeit in diesem Zustande. Kochender Alkohol löst das Olivil nach allen Verhältnissen, weniger löslich ist es aber in kaltem Alkohol. Aether löst es nicht auf. Die flüchtigen Oele lösen unter Beihülfe von Wärme eine kleine Menge auf, die sich beim Erkalten wieder absetzt. Verdünnte Schwefelsäure löst es nicht auf; concentrirte verkohlt es. Kalte Salpetersäure löst es mit rother Farbe auf, und diese Lösung wird in der Wärme gelb, indem sich darin Oxalsäure und bitterer Stoff erzeugt. Von Essigsäure wird das Olivil aufgelöst und durch Wasser daraus nicht gefällt. Die Alkalien lösen es leicht, ohne seine Zusammensetzung zu verändern. Die Lösung des Olivils in Wasser wird durch essigsaures Bleioxyd gefällt und der Niederschlag von Essigsäure aufgelöst.

Pelletier hat das Olivil analysirt und es zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 63,84 | — | 6 | — | 63,91 |
| Wasserstoff | 8,06 | — | 9 | — | 7,85 |
| Sauerstoff | 28,10 | — | 2 | — | 27,99 |

*Opium*. Es wird aus den grünen Samenköpfen des Mohns, *Papaver somniferum*, durch Einschnitte, grösstentheils aber durch Auspressen oder Auskochen der ganzen Pflanze mit Wasser gewonnen, und macht den Gegenstand der Mohn-Anpflanzungen in Klein-Asien und Aegypten aus, woher es gewöhnlich nach Europa kommt. Es ist von allen Gummiharzen das merkwürdigste, auch ist es mehr, als irgend eine andere Pflanzensubstanz der Gegenstand chemi-

scher Untersuchungen gewesen. Das Opium kommt in grossen ovalen, faustgrossen und noch grösseren Stücken zu uns, von einer braunen Farbe, öfters überzogen mit den Samentheilen einer Rumexart, um das Zusammenbacken der noch frischen und weichen Klumpen zu verhindern, was gewöhnlich auf die Art in eine Verfälschung übergegangen ist, dass man jene Hülsen in grosser Menge in die Klumpen selbst eingeknetet findet. Es ist gewöhnlich hart, bisweilen aber auch zähe und biegsam, von noch anhängender Feuchtigkeit. Es hat, besonders beim Erwärmen, einen eigenthümlichen, für Viele unangenehmen Geruch und einen sehr bitteren Geschmack. In Wasser gelegt, erweicht es durch und durch und lässt sich zu einem Brei zerrühren. Von Branntwein wird es besser und vollständiger, als von Alkohol oder Wasser allein, aufgelöst. Wird es mit Wasser destillirt, so geht eine, stark nach Opium riechende, Flüssigkeit über, aber kein flüchtiges Oel.

Die Bestimmung der Pflanzenstoffe, woraus das Opium besteht, ist nicht leicht. Die Anzahl derselben ist gross, und unter den nicht krystallisirenden sind in dem Opiumextract gewiss mehrere, welche noch nicht abgeschieden worden sind, und welche vielleicht Aufmerksamkeit verdienen. Es ist nicht möglich, für die Analyse des Opiums Regeln zu geben, fast jede Abänderung in der Methode, die man versuchte, gab zur Entdeckung eines neuen Bestandtheils Veranlassung, welcher nach anderen Methoden der Aufmerksamkeit entgangen war, und, so lange man nicht sagen kann, dass man alle Bestandtheile kenne, können auch keine andern Vorschriften gegeben werden, als solche, die zum Zweck haben, Bestandtheile daraus auszuziehen, welche bekannt sind. Im Uebrigen haben die Analysen dargethan, dass die Mischung des Opiums sehr variirend ist, und abhängt von dem Erdreich, der Cultur, dem Clima, der mehr oder weniger günstigen Witterung ungleicher Jahre, so wie auch von verschiedenen Varietäten der Mohnspecies, und von der verschiedenen Sorgfalt, mit welcher das Opium gesammelt ist, wobei bald mehr, bald weniger, immer aber etwas von der Epidermis der Mohnköpfe abgeschabt und der Opiummasse eingemischt wird. Man macht nämlich des Abends mit einem Messer mit mehreren spitzen Klingen Einschnitte oder richtiger Risse

in die Mohnköpfe, und lässt den daraus austropfenden Milchsaft während der Nacht beinahe eintrocknen, worauf er den andern Morgen abgeschabt und zusammengeknetet wird. Hierbei geht die Epidermis, worauf das Ausgeflossene haftet, mit ab, und macht den in allen Lösungsmitteln unlöslichen Rückstand des Opiums aus.

Im Vorhergehenden haben wir bereits mehrere Säuren und Salzbasen des Opiums kennen gelernt, aber darin sind noch mehrere chemisch merkwürdige Körper enthalten, die ich hier anführen will, nämlich: Narceïn, Mekonin, Pseudomorphin, Säuren, Harz, Fett, Caoutchouc, Extract, Gummi, u. s. w. Die Bestandtheile, welche man im Opium aufgefunden hat, ersieht man aus den unten aufgestellten analytischen Resultaten. Mit Uebergehung der älteren Analysen von Buchholz und Braconnot, die vor der Entdeckung der Pflanzenbasen im Opium angestellt waren, so wie der gleich nach der Entdeckung des Morphins von John angestellten Analyse, werde ich folgende von Biltz, Mulder und Schindler nach der Entdeckung der meisten dieser Substanzen unternommenen Analysen anführen.

Biltz hat 4 Sorten des Opiums, wovon drei bei Erfurt gewonnen waren, mit folgendem Resultat analysirt:

| Namen der Bestandtheile. | Orientalisches Opium. | Bei Erfurt von blauem Mohn eingesammeltes Opium im Jahr 1830 | 1829 | Bei Erfurt im Jahr 1829 von weissem Mohn eingesammeltes Opium. |
|---|---|---|---|---|
| Morphin . . . . . | 9,25 | 20,00 | 16,50 | 6,85 |
| Narcotin . . . . | 7,50 | 6,25 | 9,50 | 33,00 |
| Mekonsäure (nicht reine) . . . . . | 13,75 | 18,00 | 15,00 | 15,30 |
| Bitterer Extractivstoff | 6,50 | 5,00 | 12,75 | 4,25 |
| Weniger bitterer Extractivstoff . . . | 15,50 | 3,50 | 7,00 | 6,75 |
| Extractabsatz . . . | 7,75 | 4,75 | 3,75 | 2,20 |
| Pflanzeneiweiss . . | 20,00 | 17,50 | 12,85 | 13,00 |
| Balsam (Harz mit fettem Oel) . . . | 6,25 | 7,65 | 9,75 | 6,80 |
| Caoutchouc . . . . | 2,00 | 10,50 | 3,2 5 | 4,50 |
| Gummi mit Kalkerde | 1,25 | 0,85 | 0,80 | 1,10 |
| Schwefelsaures Kali | 2,00 | 2,25 | 2,50 | 2,00 |
| Phosphorsaure Kalkerde, - Eisenoxyd und - Thonerde . | 1,50 | 1,85 | 1,50 | 1,15 |
| Pflanzenfaser u. fremde Substanzen | 3,75 | 0,80 | 0,75 | 1,50 |
| Ammoniak und flüchtiges Oel, Spuren . | — | — | — | — |
| Verlust . . . . . | 3,00 | 1,10 | 4,10 | 1,60 |
| | 100,00 | 100,00 | 100,00 | 100,00 |

Mulder hat 5 orientalische Opiumsorten, die alle von Smyrna ausgeführt waren, analysirt. Folgendes ist das summarische Resultat seiner Analysen, bei denen aber die Menge des Bestandtheils, welche Narceïn genannt worden ist, viel zu hoch ausgefallen zu sein scheint.

| | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|
| Narcotin | 6,808 | 8,150 | 9,630 | 7,702 | 6,546 |
| Morphin | 10,842 | 4,106 | 9,852 | 2,842 | 3,800 |
| Codeïn | 0,678 | 0,834 | 0,848 | 0,858 | 0,620 |
| Narceïn | 6,662 | 7,506 | 7,684 | 9,902 | 13,240 |
| Mekonin | 0,804 | 0,846 | 0,314 | 1,380 | 0,608 |
| Mekonsäure | 5,124 | 3,968 | 7,620 | 7,252 | 6,644 |
| Fett | 2,166 | 1,350 | 1,816 | 4,204 | 1,508 |
| Caoutchouc | 6,012 | 5,026 | 3,674 | 3,754 | 3,206 |
| Harz | 3,582 | 2,028 | 4,112 | 2,208 | 1,834 |
| Gummiartiges Extract | 25,200 | 31,470 | 21,834 | 22,606 | 25,740 |
| Gummi | 1,042 | 2,896 | 0,698 | 2,998 | 0,896 |
| Pflanzenschleim | 19,086 | 17,098 | 21,064 | 18,496 | 18,022 |
| Wasser | 9,846 | 12,226 | 11,422 | 13,044 | 14,002 |
| Verlust | 2,148 | 2,496 | 0,568 | 2,754 | 3,334 |

Schindler hat drei Opiumsorten mit folgenden Resultaten analysirt:

| | Von Smyrna. | Von Constantinopel. | Von Aegypten. |
|---|---|---|---|
| Morphin | 10,30 | 4,50 | 7,00 |
| Codeïn | 0,25 | 0,52 | |
| Mekonin | 0,08 | 0,30 | |
| Narcotin | 1,30 | 3,47 | 2,68 |
| Narceïn | 0,71 | 0,42 | |
| Mekonsäure | 4,70 | 4,38 | |
| Eigenthümliches Harz | 10,93 | 8,10 | |
| Kalkerde | 0,40 | 0,02 | |
| Talkerde | 0,07 | 0,40 | |
| Thonerde, Eisenoxyd, Kieselerde, und phosphorsaure Kalkerde | 0,24 | 0,22 | |
| Salze und flüchtiges Oel, ohngefähr | 0,36 | 0,36 | |
| Pflanzenschleim, Caoutchouc, saures Fett und Pflanzenfaser | 26,25 | 17,18 | |
| Braune, in Alkohol und Wasser lösliche Säure | 1,04 | 0,40 | |
| Braune, nur in Wasser lösliche Säure, Gummi und Verlust | 40,13 | 56,49 | |

Bei der Darstellung der in dem Opium enthaltenen Pflanzenbasen habe ich die Anwendung von Chlorcalcium zur Analyse des Opiums angeführt. Auf eine merkwürdige Weise erleichtert es die Abscheidung wenigstens einiger Bestandtheile, während andere in neue Verbindungen übergeführt werden. Eine, von Couërbe gegebene, kurze Beschreibung seiner Anwendung dürfte hier am rechten Orte sein: Man zieht das Opium vollkommen mit kaltem Wasser aus und concentrirt die Lösungen im Winter bis zu 10° Beaumé oder im Sommer bis zu 15° und darüber. Zu dem von einem Pfund Opium erhaltenen Extract setzt man dann eine concentrirte Lösung von zwei Unzen Chlorcalcium, kocht das Gemische auf, und lässt es erkalten. Dabei schiesst ein Salz darin an, wodurch die ganze Masse erstarrt. Dieses Salz ist ein Gemenge von mekonsaurer Kalkerde mit chlorwasserstoffsaurem Morphin und Codeïn. Die abgepresste schwarze und syrupsdicke Flüssigkeit enthält zweifach-mekonsaure Kalkerde, Morphin, Narcotin, Thebaïn, Mekonin, Narceïn, u. s. w. Man dampft sie bis zur Dicke eines braunen Syrups ein. Dann kann man durch Behandlung mit Aether das Mekonin daraus ausziehen; besser ist es aber, sie sogleich mit Wasser, dem etwas Chlorwasserstoffsäure zugesetzt ist, zu verdünnen, indem sich dann eine schwarze zähe Masse, deren Beschaffenheit nicht ermittelt ist, auf der Oberfläche abscheidet und abgenommen wird. Diese Masse hat man gewiss mit Unrecht für ein Fett gehalten. Dann wird die vom Ungelösten und der schwarzen Substanz abfiltrirte Flüssigkeit mit Ammoniak gefällt, wodurch Morphin und Thebaïn abgeschieden werden. Diese können durch Aether von einander getrennt werden, worin sich nämlich das Thebaïn löst, während das Morphin zurückbleibt. Die mit Ammoniak gefällte und hierauf zur Honigdicke eingedampfte Flüssigkeit wird nun mit Aether behandelt, der das Mekonin auszieht, welches nach einer einzigen Wiederauflösung in kochendem Wasser und Behandeln mit wenig Blutlaugenkohle in langen farblosen Prismen anschiesst. Wenn hierauf der Aether aus der noch schwarzen, dicken Flüssigkeit nichts mehr auszieht, wird sie an einem kalten Ort sich selbst überlassen, wobei sie zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Zur Abscheidung der Krystalle, die Narceïn sind

presst

presst man sie jetzt auf's Neue. Aus 40 Pfund Opium hat Couërbe auf diese Weise 50 Unzen Morphin, $1\frac{1}{2}$ Unzen Codeïn, 1 Unze Thebaïn, 1 Unze Mekonin und 6 Drachmen Narceïn erhalten. Robiquet erhielt 5 Unzen Codeïn aus 100 Pfund Opium.

Ich werde nun zuerst die im Opium aufgefundenen, zur Klasse der Pflanzenbasen nicht gehörenden, krystallisirbaren Substanzen abhandeln.

Narceïn. Diese Substanz ist von Pelletier entdeckt worden, der anfänglich glaubte, dass sie basische Eigenschaften besitze. Ich habe eben angeführt, wie sie aus Opium durch Behandlung mit Chlorcalcium erhalten wird. Um die abgepressten Krystalle von der noch anhängenden zähen, schwarzen Masse, von der sie nach dem Auspressen noch umgeben sind, zu befreien, legt man sie auf vielfach zusammengelegtes Löschpapier, welches, wenn es nichts mehr einsaugt, mit neuem vertauscht wird, indem man die Krystalle mit dem obersten Blatt darauf legt. Dann bedeckt man sie mit einer Glasglocke, in welcher man ein befeuchtetes Stück Löschpapier oder einen schwach befeuchteten Schwamm aufgehängt hat. Die zähe Masse besitzt durch einen Gehalt von Chlorcalcium die Eigenschaft zu zerfliessen, und wird dann allmälig von dem Papier eingesogen, so dass die Krystalle nach einigen Tagen davon befreit auf dem Papier liegen. Hierauf werden sie in kochendem Wasser aufgelöst und umkrystallisirt.

Pelletier gab folgende Beschreibung seiner Darstellungs-Methode des Narceïn's: Das im Wasser gelöste, wässrige Opiumextract wird kochend mit Ammoniak vermischt, bis die Lösung einen kleinen Ueberschuss davon enthält, der, wenn er zu bedeutend geworden wäre, durch fortgesetztes Kochen ausgetrieben werden muss, worauf man die Lösung langsam erkalten lässt; sie setzt dann Morphin mit ganz wenig Narcotin und Mekonin-Krystallen ab. Die Lösung wird zu einem geringen Volumen eingedampft, wobei sie noch etwas Morphin gibt. Sie enthält nun Mekonsäure, welche durch Fällung mit Barytwasser weggeschafft wird; man filtrirt, fällt die Baryterde mit etwas kohlensaurem Ammoniak und verdampft die klare Lösung im Wasserbade bis zur Consistenz eines dicken Syrups. Indem man sie nun

einige Tage lang an einem kühlen Orte stehen lässt, schiesst das Narceïn an, und die extractartige Masse bekommt ein musartiges Ansehen. Durch Auspressen wird das Extract abgeschieden, und die unreinen Krystalle in kochendem wasserfreien Alkohol gelöst, wobei eine schwarze, klebrige Masse ungelöst bleibt. Der grösste Theil des Alkohols wird durch Destillation abgeschieden; aus der übrig bleibenden Lösung krystallisirt dann das Narceïn. Es ist gefärbt, kann aber durch wiederholtes Auflösen und Umkrystallisiren ganz schneeweiss erhalten werden. Noch leichter wird dies erreicht, wenn man das Narceïn in einer kochenden schwachen Kalilauge auflöst, die Lösung mit Essigsäure ein wenig übersättigt, und dann zum Erkalten hinstellt, worauf das Narceïn rein auskrystallisirt. Es besitzt folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in haarfeinen, verwebten Nadeln, die unter dem Microscop als platte 4seitige Prismen erscheinen. Es ist ohne Farbe und Geruch, hat einen schwach bitteren, etwas stechenden Geschmack, ähnlich demjenigen, den man empfindet, wenn man die Zunge zwischen ein Stück Silber und ein Stück Zink hält, und beide vor der Zungenspitze berührt. Bei $+14^{0}$ braucht es 375 Th. Wassers zur Auflösung, von kochendem 275 Theile. Es ist löslich in Alkohol, aber unlöslich in Alkohol freiem Aether, wodurch es leicht von dem in Aether löslichen Mekonin zu reinigen ist. Es schmilzt bei $+92^{0}$. Beim Erkalten erstarrt es zu einer weissen, durchscheinenden Masse, die auf der Oberfläche dendritische Spuren von Krystallisation zeigt. Bei $+110^{0}$ wird es gelb und zersetzt sich bei der Destillation. Man erhält ein saures Liquidum, ein braunes, balsamisch riechendes Brandharz, und zuletzt ein krystallisirtes saures Sublimat, welches mit Eisenoxydsalzen Blau gibt. Pelletier hält es für nicht unwahrscheinlich, dass es Gallussäure sei. Von Säuren, selbst verdünnten, wird das Narceïn aufgelöst; werden diese Lösungen verdunstet, so schiesst daraus das Narceïn allein und frei von Säure an. Inzwischen scheint es nicht ganz das Vermögen zu entbehren, sich mit Säuren zu verbinden, und diese Verbindungen scheinen bei einem gewissen Wassergehalt blau zu sein. Wird trockenes Chlorwasserstoffsäuregas über Narceïn geleitet, so wird eine Portion von dem Gas eingesogen, wodurch sich das Narceïn gelb färbt. Be-

feuchtet man es dann mit Wasser, so wird es schön blau, löst sich aber in mehr Wasser ohne Farbe auf, und wird durch Ammoniak aus dieser Lösung unverändert niedergeschlagen. Auch mit anderen Mineralsäuren, aber nicht mit Pflanzensäuren, werden blaue Verbindungen erhalten, wenn die Säuren, worin das Narceïn aufgelöst wird, eine gewisse kleine Menge Wassers enthalten; durch Zusatz von mehr Wasser wird die Lösung farblos, durch Abdunsten aber wird sie zuerst violett und dann wieder blau. Eine blaue Lösung, die durch Zusatz von Wasser ihre blaue Farbe verloren hat, erhält durch Einmischen von geschmolzenem Chlorcalcium ihre blaue Farbe wieder. Die Lösungen des Narceïn's in Oxalsäure, Citronensäure oder Weinsäure werden durch Chlorcalcium ebenfalls blau, aber dieses Blau beruht auf der Bildung von chlorwasserstoffsaurem Narceïn. Mit Jod verbindet sich das Narceïn zu einer schwarzen Masse, die aber eigentlich tief dunkelblau ist, was man erkennt, wenn man sie mit einem weissen Pulver zusammenreibt. Von kochendem Wasser wird sie ohne Farbe aufgelöst, fällt aber beim Erkalten mit violetter oder blauer Farbe wieder nieder. Die violette oder rothe Verbindung hat Jod verloren, welches durch Kochen ausgetrieben werden kann, so dass das Narceïn ungefärbt zurückbleibt und farblos aus der Flüssigkeit erhalten werden kann. Durch concentrirte Säuren wird das Narceïn zersetzt. Von Salpetersäure wird es in Oxalsäure verwandelt, die aus einer bitteren Mutterlauge anschiesst.

Bei einem Versuch, die Sättigungscapacität für das Narceïn zu bestimmen, fand Couërbe, dass seine Verbindungen so lose sind, dass kein bestimmtes Verbindungs-Verhältniss erhalten werden konnte. Wir besitzen eine Analyse von Pelletier und eine von Couërbe, deren Resultate natürlicherweise nicht controlirt werden können. Sie fanden:

| | Pelletier. | | | Couërbe. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
| Kohlenstoff | 54,73 | — 32 — | 54,08 | 57,018 | — 28 — | 56,818 |
| Wasserstoff | 6,52 | — 48 — | 6,62 | 6,637 | — 40 — | 6,626 |
| Stickstoff | 4,33 | — 2 — | 3,72 | 4,760 | — 2 — | 4,656 |
| Sauerstoff | 34,42 | — 16 — | 35,37 | 31,585 | — 12 — | 31,900 |

Diese Resultate deuten übrigens auf eine den Pflanzenbasen analoge Zusammensetzung hin. Es ist also wahrscheinlich,

dass das Narceïn dieser Klasse von Körpern angehörte und 1 Atom Ammoniak enthalte, obgleich es sich in seinen Verwandtschaften wenig vor den sogenannten indifferenten Körpern auszeichnet. Es ist gewiss nicht nothwendig, dass ein stickstoffhaltiger Körper eine Pflanzenbasis sei, in welcher Beziehung das Theïn, Caffeïn, Piperin und mehrere andere Beispiele liefern; aber das Verhalten des Narceïn's zu Säuren, obgleich es unbestimmt ist, macht es mir doch wahrscheinlich, dass es der Klasse der Pflanzenbasen angehöre. Ich habe es jedoch aus dem Grunde hierhergestellt, weil hierüber noch nichts mit Sicherheit zu entscheiden ist.

Pseudomorphin. Diese Substanz ist ebenfalls von Pelletier entdeckt worden, der sie als eine Salzbasis betrachtet und ihr den Namen von ψευϑος, falsch, aus dem Grunde gegeben hat, weil sie mit Eisenoxydsalzen dieselbe Reaction, wie Morphin gibt, indem sie sich nämlich damit blau, und mit Salpetersäure roth färbt, wodurch sie also mit Morphin leicht verwechselt werden kann. Diese Substanz ist nicht in jedem Opium enthalten. Bei der grossen fabrikmässigen Bereitung des Morphins in Pelletier's Fabrik wurde sie nur zweimal angetroffen und immer in dem Opium aus der Levante. Diese Sorte von Opium gibt, wenn dessen in Wasser gelöste Theile mit Ammoniak gefällt werden, stets ein mit Narcotin stark untermischtes Morphin. Wird dieses Morphin mit kaustischem Natron behandelt, so bleibt das Narcotin ungelöst zurück, und aus der hierauf mit Schwefelsäure übersättigten Lauge wird das Morphin durch Ammoniak gefällt. Wird dann die Lösung filtrirt und verdunstet, so wird sie schwach sauer und setzt eine weissliche Substanz in glimmerartigen Blättchen ab, die, in kochendem Wasser wieder aufgelöst, wozu viel Wasser nöthig ist, aufs Neue anschiessen. Diese Blättchen sind eine Verbindung des Pseudomorphins mit Schwefelsäure, von welcher letzteren sie 0,0883 enthalten. Ob sie aber ein schwefelsaures Salz sind und das Pseudomorphin also eine Salzbasis ist, darüber hat Pelletier nichts angeführt. Bei + 14° löst Wasser von dieser Verbindung 0,0013 seines Gewichts, kochendes Wasser aber bis zu 0,08, welches beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Um es von der Schwefelsäure zu befreien, muss seine siedendheisse Lösung mit ein wenig

Ammoniak versetzt werden, worauf das Pseudomorphin allein auskrystallisirt, aber nicht mehr in so glänzenden Blättchen, wie zuvor. Es ist nun viel schwerlöslicher in Wasser als vorher. Von wasserfreiem Alkohol und Aether wird es nicht aufgelöst, aber Alkohol von 0,833 löst etwas davon auf. Von Wasser, welches kaustisches Ammoniak enthält, wird es nicht mehr aufgelöst, als von reinem Wasser. Wird dem Wasser aber kaustisches Kali oder Natron zugesetzt, so löst es sich darin in grosser Menge. Durch Säuren kann es daraus ausgefällt werden, aber es enthält dann immer eine Portion der Säure. Von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure wird es wenig, von verdünnter Chlorwasserstoffsäure in grösserer Menge, und noch mehr von Essigsäure aufgelöst. Salpetersäure bewirkt damit dieselbe Reaction, wie mit Morphin; es wird damit intensiv roth und am Ende in Oxalsäure verwandelt. Mit neutralen Eisenoxydsalzen, besonders mit Eisenchlorid, wird es, gleichwie das Morphin, blau. Von Eisenchlorid wird es in merklicher Menge aufgelöst, die blaue Auflösung wird beim Kochen grün, und, wenn sie mit Ammoniak gesättigt wird, fällt nur sehr wenig nieder, während die Flüssigkeit weinroth wird. Es kann nicht sublimirt werden, gibt bei der trocknen Destillation Oel und ein saures Wasser, woraus Kali Ammoniak entwickelt. Dabei hinterbleibt eine voluminöse, ohne Rückstand verbrennbare Kohle. Nach Magendie's Versuchen wirkt es nicht giftig. Pelletier hat es analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 52,74 | — | 54 | — | 53,41 |
| Wasserstoff | 5,81 | — | 36 | — | 5,41 |
| Stickstoff | 4,08 | — | 2 | — | 4,57 |
| Sauerstoff | 37,37 | — | 14 | — | 36,19 |

Hiernach wird das Atomgewicht = 3809,38. Dem aufmerksamen Leser dieser Untersuchung kann es nicht entgehen, dass das Pseudomorphin basische Eigenschaften besitzen müsse, und dass die von Pelletier angeführte Eigenschaft, von verdünnten Säuren in so ungleichem Grade gelöst zu werden, davon herrühren kann, dass es mit mehreren derselben, z. B. mit Schwefelsäure, schwerlösliche Salze gibt. Berechnet man nach Pelletier's Analyse der schwefelsäure-

haltigen Verbindung, die 8,83 Procent Schwefelsäure enthält, das Atomgewicht, so wird es = 5715,4. Dieses würde eine unwahrscheinlich grosse Anzahl von Wasser-Atomen voraussetzen, um diese Atomgewichte durch einen Wassergehalt im Salze auszugleichen.

Mekonin. Diese Substanz ist von Couërbe entdeckt worden. Bei Behandlung des Opiumextracts habe ich bereits angeführt, wie sie abgeschieden wird. Pelletier hat zu seiner Darstellung bei der Bereitung des Narceïn's andere Methoden angegeben, nämlich theils aus der krystallisirten Masse, die während der Abkühlung der in der Wärme mit Ammoniak gefällten Opium-Infusion anschiesst, unter welchen Krystallen sich etwas Mekonin befindet, theils und vorzüglich aus der abgetropften und von den Narceïn-Krystallen ausgepressten Mutterlauge. Sie wird etwas weiter eingedampft und dann mit alkoholfreiem Aether behandelt, welcher Mekonin, etwas Narcotin, und einen ölartigen Körper auszieht. Beim Verdunsten des Aethers bleiben diese Stoffe zurück. Mit kochendem Wasser wird das Mekonin ausgezogen, und das Narcotin und der fette Körper bleiben zurück. Aus der wässrigen Lösung wird das Mekonin krystallisirt, und durch wiederholtes Auflösen in kochendem Wasser und Krystallisiren wird es farblos erhalten. — Das Mekonin hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in feinen, farblosen, sechsseitigen Prismen mit zweiflächiger Zuspitzung, ist geruchlos und zeigt anfangs keinen, hintennach aber einen scharfen Geschmack. Es schmilzt bei + 90°, lässt sich aber bis zu + 75° abkühlen, ehe es erstarrt, worauf es wie ein starres Fett aussieht. Bei + 155° destillirt es unverändert über. Es wird von 18,56 Th. kochenden Wassers aufgelöst und krystallisirt beim Erkalten der Lösung so, dass die übrigbleibende Flüssigkeit nur 1 Th. Mekonin auf 265 Th. Lösung enthält. In kochendem Wasser schmilzt es, ehe es sich auflöst, zu öligen Tropfen. Es wird von Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen aufgelöst und setzt sich aus allen krystallisirt ab. Von Salzsäure und Essigsäure wird das Mekonin ohne Zersetzung aufgelöst. Von Schwefelsäure und Salpetersäure wird es auf eine merkwürdige Weise zersetzt. Eben so von Chlor. Von kaustischem Kali und Natron wird es mehr, als von Wasser aufgelöst und daraus durch Säuren

gefällt. Ammoniak scheint nicht darauf zu wirken. Wird es in einer kochendheissen Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd aufgelöst, so krystallisirt beim Erkalten eine Verbindung von Mekonin mit Bleioxyd, die Couërbe nicht von gleicher Zusammensetzung erhielt. Bei einem Versuch enthielt die Verbindung 39 Procent Bleioxyd und bei einem andern kaum 8 Procent. Bei einer späteren Analyse hat Couërbe das Mekonin zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 61,965 | — | 5 | — | 62,307 |
| Wasserstoff | 5,128 | — | 5 | — | 5,086 |
| Sauerstoff | 32,907 | — | 2 | — | 32,607 |

Schwefelsäure verhält sich folgendermaassen zu Mekonin: Mit ihrem halben Gewicht Wasser verdünnt, löst sie das Mekonin ohne Farbe auf, wird aber die Lösung verdunstet, so sieht man bei einer gewissen Concentration grüne Streifen sich darin bilden, und zuletzt wird die Flüssigkeit grasgrün. Sie enthält nun kein Mekonin mehr, sondern einen andern, auf dessen Kosten gebildeten Stoff. Wird die Flüssigkeit mit Alkohol verdünnt, so wird sie rosenroth, aber nach Abdunstung des Alkohols wieder grün. Wird sie mit Wasser vermischt, so wird der aufgelöste Stoff in braunen Flocken gefällt und die filtrirte Flüssigkeit ist rosenroth. Beim Abdampfen wird sie wieder grün und mit Wasser schlägt sich mehr braune Substanz nieder. Dagegen fällt Ammoniak nichts aus der rothen Flüssigkeit, deren Farbe dadurch erhöht wird. Die niedergeschlagene braune Substanz ist in Schwefelsäure mit grüner Farbe, und in Alkohol und Aether mit dunkler Rosafarbe löslich. Aus der Alkohollösung wird sie von Zinn-, Blei- und Thonerdesalzen als Lackfarbe niedergeschlagen.

Salpetersäure verändert das Mekonin sogleich, indem sie es zu einem gelben Liquidum auflöst, welches durch Wasser gefällt wird. Wird die Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet, so erhält man eine zuletzt geschmolzene Masse, welche beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Diese wird von kochendem Wasser gelöst, und krystallisirt daraus beim Erkalten in gelben, regelmässigen Krystallen. Auch von Aether und Alkohol wird sie gelöst, aus deren gesättigten, warmen Auflösungen sie sich in Krystallen absetzt.

Aether benimmt ihr die gelbe Farbe in dem Grade, dass einige Tropfen davon die Auflösung bleichen und man daraus dann farblose Krystalle erhält. Sie bildet lange, vierseitige Prismen mit quadratischer Basis, und krystallisirt am regelmässigsten aus Alkohol. Bei $+150^{0}$ schmilzt sie, nnd bei $+190^{0}$ sublimirt sie sich theilweise unverändert, und theilweise zersetzt sie sich mit dem Geruch nach Blausäure. So viel sich aus dem angeführten Versuch beurtheilen lässt, ist dieser Körper einer von den sauren salpetersäurehaltigen Verbindungen, wozu die Indigsäure, Welters Bitter, u. a. gehören. Von warmen Säuren wird er aufgelöst und krystallisirt daraus beim Erkalten. Mit den Alkalien verbindet er sich zu leicht auflöslichen Salzen von gelbrother Farbe. Durch Säuren wird er unverändert daraus niedergeschlagen. Dieser saure Körper fällt die Eisensalze mit rothgelber, und die Kupfersalze mit grüner Farbe. Durch Versuche, wovon das Einzelne nicht angegeben ist, will Couërbe gefunden haben, dass in den neutralen Salzen dieser Säure der Sauerstoff der Säure 12 Mal so gross sei, als der der Base, und durch die Analyse hat er diese Säure zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 50,326 | — | 20 | — | 50,65 |
| Wasserstoff | 3,940 | — | 18 | — | 3,72 |
| Stickstoff | 6,359 | — | 2 | — | 5,87 |
| Sauerstoff | 39,375 | — | 12 | — | 39,46 |

Hieraus könnte folgen, dass ihre Zusammensetzung entweder $= C^{20}H^{18}O^{7} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\ddot{\bar{N}}}$ oder $= C^{20}H^{18}O^{9} + \overset{\cdot\cdot\cdot}{\bar{N}}$ sei. Ob die krystallisirte Säure Wasser enthalte, ist nicht untersucht worden.

Chlor, wenn man es bis zur vollen Sättigung durch geschmolzenes Mekonin leitet, färbt dasselbe zuletzt blutroth und erhöht seinen Schmelzpunkt. Ob sich dabei Chlorwasserstoffsäure bilde und weggehe, ist nicht angegeben. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch und mit gelbrother Farbe. Das Mekonin hat dabei um $1/3$ an Gewicht zugenommen. Der neue Körper wird fast nicht von kochendem Wasser, wenig von Aether und nur langsam von kochendem Alkohol von 0,833 gelöst. Die Lösung krystallisirt nicht beim Erkalten, sondern erst beim freiwilligen Verdunsten,

wobei sie in einer gelben Mutterlauge, die sauer ist, und den grössten Theil des aufgenommenen Chlors enthält, krystallinische Körner absetzt, von denen erstere abgeschieden werden kann. Diese Krystallkörner sind farblos, schmelzen bei + 125°, verflüchtigen sich bei + 190 bis 192°, riechen dabei wie Jasmin, und lassen sich in gelben, beim Erkalten krystallisirenden Oeltropfen überdestilliren, wobei jedoch ein Theil zersetzt wird. Diese Substanz enthält 5,43 Procent Chlor. Wird sie in kaustischer Kalilauge aufgelöst, und diese Lösung siedendheiss mit Salpetersäure gesättigt, so schiesst daraus beim Erkalten eine chlorfreie Verbindung an, in schönen, farblosen, prismatischen Nadeln, die in kaltem Wasser wenig löslich sind. Sie sind eine eigenthümliche Säure, die Couërbe *acide méchloique* genannt hat. Auch wird sie erhalten, wenn man die chlorhaltigen Körner in schwachem Alkohol auflöst und die Lösung mit Silberoxyd behandelt; dabei erhält man Chlorsilber, und aus der filtrirten Flüssigkeit beim Verdunsten die Säure in perlmutterglänzenden Schuppen, welche in Aether löslich sind, und daraus wieder in kurzen, vierseitigen Prismen krystallisiren. Sie schmilzt bei + 160°, und verflüchtigt sich bei + 165°. Auf Lackmus reagirt diese Säure sauer, in kochendem Wasser ist sie löslich, und krystallisirt daraus beim Erkalten in langen, vierseitigen Nadeln; auch ist sie in kochendem Alkohol löslich. Sie fällt Bleisalze, nicht aber Silbersalze, und eben so wenig die Salze von Kalkerde, Eisen, Kupfer und Quecksilber. Diese Säure hat viel äussere Aehnlichkeit mit der Benzoësäure, von der er sie jedoch in der Zusammensetzung bedeutend abweichend fand. Nach Couërbe's Analyse besteht sie aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 49,404 | — | 14 | — | 49,600 |
| Wasserstoff | 4,070 | — | 14 | — | 4,049 |
| Sauerstoff | 46,526 | — | 10 | — | 46,357 |

Inzwischen ist die Sättigungscapacität dieser Säure nicht bestimmt, so dass also ihr Atomgewicht nicht mit Sicherheit ermittelt werden kann. Sie enthält Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben relativen Verhältniss, wie das Mekonin; ist jedoch die für beide angegebene Anzahl von Atomen

richtig, so kann doch nicht gesagt werden, dass sie ein höherer Oxydationsgrad desselben Radicals sei.

Wird die Lösung, woraus sich die krystallinischen Körner abgesetzt haben, mit Wasser vermischt, so fällt daraus ein harzähnlicher Körper nieder, welcher durch Kochen mit kohlensaurem Natron seinen ganzen Gehalt von Chlor verliert. Dieser harzähnliche Körper wurde zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 47,297 | — | 5 | — | 46,987 |
| Wasserstoff | 3,777 | — | 5 | — | 3,835 |
| Sauerstoff | 48,926 | — | 4 | — | 49,178 |

Auch er enthält Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältnisse wie das Mekonin, ohne dass er jedoch als ein anderer Oxydationsgrad desselben Radicals zu betrachten ist. Wahrscheinlich fallen alle diese Analysen anders aus, wenn sie mit gehöriger Rücksicht auf die Sättigungscapacität der analysirten Körper wiederholt werden.

Aus Couërbe's Versuchen geht durchaus nicht hervor, was die eigentlichen Chlorverbindungen gewesen sind.

Harz. Wird Opium nach der Ausziehung seiner in Wasser löslichen Bestandtheile zuerst mit Aether behandelt, um daraus Fett und Caoutchouc auszuziehen, und hierauf mit Alkohol, so löst dieser, nach Pelletier's Versuchen, ein Harz auf, welches eine braune Farbe hat, geruch- und geschmacklos ist, beim Erhitzen schmilzt, aber nicht völlig flüssig wird, in Alkohol nach allen Verhältnissen auflöslich und in Aether unlöslich ist. Es ist sehr electronegativ, wird von Alkalien sowohl kalt als warm aufgelöst, und seine Lösung in Ammoniak wird nicht beim Kochen getrübt. Seine Eigenschaft, nicht völlig zu schmelzen, scheint jedoch anzudeuten, dass es aus mehr als einem Harz besteht, worauf Pelletier seine Aufmerksamkeit nicht gerichtet hat. Nach seiner Analyse besteht es aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 59,825 | — | 16 | — | 59,51 |
| Wasserstoff | 6,813 | — | 23 | — | 6,98 |
| Stickstoff | 4,816 | — | 1 | — | 4,30 |
| Sauerstoff | 28,546 | — | 16 | — | 29,19 |

Welchen Werth sowohl die Analyse als auch die Berechnung haben mögen, lässt sich nicht bestimmen, weil Pelletier es unterlassen hat, die Sättigungscapacität dieses Harzes zu bestimmen.

Ein anderes Harz ist von Biltz beschrieben worden. Er erhielt dasselbe auf folgende Weise: Das zuerst mit kaltem und hierauf mit kochendem Wasser erschöpfte Opium wurde mit Alkohol ausgekocht, aus dessen Lösung das Harz beim Abdestilliren des Alkohols zurückblieb, vermischt aber mit Narcotin, welches durch Kochen mit concentrirter Essigsäure ausgezogen wurde. Es besass eine braune Farbe, hatte wenig Geruch und Geschmack, und eine schmierige Consistenz, welche deutlich davon herrührt, dass Biltz daraus nicht das Fett mit Aether ausziehen konnte, weil dieses Harz davon aufgelöst wird. Dagegen wird es von wasserhaltigem Alkohol schwer aufgelöst, und bedarf sowohl von diesem als von wasserfreiem Alkohol eine grössere Portion und Siedhitze, um aufgelöst zu werden. Auch wird es von fetten und flüchtigen Oelen aufgelöst. Es ist stark electronegativ und leichtlöslich in Alkalien; von Säuren wird es aber nicht aufgenommen. Vielleicht ist dieses Harz ein Gemengtheil des von Pelletier untersuchten.

Fett. Die Lösung in Aether, deren bei dem Harze erwähnt wurde, hinterliess bei der Destillation ein Gemisch von Caoutchouc, Fett und Narcotin. Das letztere wurde daraus mit Chlorwasserstoffsäure, und darauf das Fett aus dem Caoutchouc entweder mit kochendem Alkohol oder mit kaustischem Kali ausgezogen. Nach Verdunstung des Alkohols bleibt es als eine feste, fette Säure zurück, die Pelletier analysirt hat, ohne ihre Sättigungscapacität zu bestimmen. Er fand es zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 72,39 | — | 6 | — | 72,395 |
| Wasserstoff | 11,82 | — | 12 | — | 11,820 |
| Sauerstoff | 15,78 | — | 1 | — | 15,785 |

Caoutchouc. Es bleibt zurück, wenn kochender Alkohol nichts mehr auflöst. Es besitzt alle die Eigenschaften des gewöhnlich im Handel vorkommenden, scheint aber etwas leichtlöslicher zu sein. Auch dieses wurde von Pelletier analysirt und zusammengesetzt gefunden aus 87,2

Kohlenstoff und 12,8 Wasserstoff, was nahe mit der früher für Caoutchouc gefundenen Zusammensetzung übereinstimmt.

Pflanzenschleim (Bassorin). Pelletier hält dafür das, was übrig bleibt, nachdem Wasser, Aether und Alkohol alles darin Lösliche aus dem Opium ausgezogen haben. Aber dies kann nicht richtig sein, denn Pflanzenschleim hat die Eigenschaft, mit Wasser beinahe ins Unendliche anzuschwellen, was mit dem Rückstand des Opiums nicht der Fall ist, und diesem ist ausserdem sehr viel von der Epidermis der Saamenkapseln eingemischt, wie bereits vorhin angeführt worden ist.

Extractivstoff. Das Opium enthält noch mehrere Substanzen, die durch Krystallisation oder durch ihre verschiedene Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln nicht von einander getrennt werden können. Diese sind in dem Wasserextract desselben enthalten. Sie sind: Gummi, Eiweiss, Salze von Kali und Kalkerde mit Schwefelsäure, Mekonsäure, Aepfelsäure, und ein electronegativer Körper, den Pelletier braune Säure des Opiums nennt, dessen Eigenschaften nicht hinreichend ausgemittelt sind, von der Couërbe aber angibt, dass sie mit Humussäure identisch sei, Extractivstoff, und vermuthlich hiervon mehrere besondere, nicht von einander trennbare. Biltz verfuhr bei seinen Analysen in Betreff derselben folgendermaassen: Das Opium wird mit kaltem Wasser ausgezogen, die Lösungen concentrirt und mit Alkohol vermischt, wodurch Gummi, schwefelsaure Salze, äpfelsaure und mekonsaure Kalkerde, Eiweiss u. s. w., niedergeschlagen werden. Dann wird die filtrirte Flüssigkeit durch Destillation vom Alkohol befreit, mit Wasser verdünnt, durch basisches essigsaures Bleioxyd gefällt, filtrirt, von überschüssig zugesetztem Blei durch Schwefelwasserstoff befreit, und daraus die Basen durch Ammoniak gefällt, worauf sie filtrirt und im Wasserbade zur Trockne eingedunstet und der trockne Rückstand mit Essigäther und gewöhnlichem Aether ausgezogen wird. Die dabei ungelöst gebliebene, extractähnliche Masse wird in einem Wasserbade erhitzt, bis daraus aller Aether ausgetrieben ist, und hierauf mit wasserfreiem Alkohol behandelt, wodurch sie sich in zwei extractähnliche Massen vertheilt, von denen die eine sich in dem Alkohol auflöst, die andere aber zurückbleibt. Die lösliche war nach Verdunstung des Alkohols gelbbraun, von bitterem

Geschmack, an der Luft zerfliesslich und setzte auch nach sehr langer Zeit nichts Krystallinisches ab. Die unlösliche löste sich leicht in Wasser und verdünntem Spiritus, war braun und wenig bitter. Ihre übrigen Eigenschaften und Verhältnisse sind nicht untersucht worden. Das Angeführte reicht auf alle Fälle hin zu zeigen, wieviel in Betreff mehrerer Bestandtheile des Opiums noch zu untersuchen übrig bleibt.

Das Opium wird von den Mahomedanern, deren Religion ihnen den Gebrauch des Weins verbietet, als berauschendes Mittel gebraucht. Es ist eines der schätzbarsten Mittel in der Heilkunde; es macht Schlaf, vermindert die Reizbarkeit und ist schmerzstillend. Es wird in sehr verschiedener Form angewendet: in Substanz, so wie es ist, als Auflösung in verdünntem Spiritus, in Wein, als Extract, bereitet durch Abdampfung der wässrigen Auflösung des rohen Opiums und Abdampfung derselben bis zur Extractdicke im Wasserbade u. s. w.

Zuweilen ist es von Wichtigkeit, sehr kleine Mengen von Opium in einer Flüssigkeit entdecken zu können *), und oft genug kommen in der gerichtlichen Medizin Fälle von Vergiftung vor, wo die Gegenwart des Opiums constatirt werden muss. Man richtet dann seine Untersuchungen auf die Mekonsäure oder auf das Morphin. Für den ersteren Fall fällt man die Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd, zersetzt den Niederschlag durch verdünnte Schwefelsäure, neutralisirt die Säure durch Ammoniak, und versucht, ob diese Flüssigkeit durch Zumischung eines Eisenoxydsalzes, die das mekonsaure Eisenoxyd charakterisirende rothe Farbe annimmt. Im anderen Falle concentrirt man die Flüssigkeit, fällt sie durch eine kleine Menge Ammoniak, wäscht den Niederschlag ein paar Mal aus, vermischt ihn mit Stärkepulver oder Kleister, und setzt ein wenig aufgelöste Jodsäure hinzu; war Morphin vorhanden, so wird die Jodsäure zersetzt und die Stärke durch das freiwerdende Jod gebläut.

---

*) A. Ure versichert, dass viele englische Bierbrauer dem zur Exportation bestimmten Porter Opium zusetzen. Es verdiente untersucht zu werden, ob sich eine solche infame Verfälschung bestätigt.

*Opoponax* wird, durch Einschnitte in die Wurzel von *Pastinaca Opoponax*, in der Levante und im südlichen Europa gewonnen. Es bildet rothgefleckte Körner bis zur Grösse einer Haselnuss, inwendig röthlich und von mattem Bruch, spröde, leicht, schwach wie Ammoniakgummi riechend, und ekelhaft, scharf und lange anhaltend schmeckend. Sein spec. Gewicht ist 1,622. Das Opoponax entzündet sich leicht und verbrennt mit Flamme. Mit Wasser gibt es eine Emulsion, die Lackmus röthet, und woraus sich das Harz bald absetzt. Alkohol löst es theilweise zu einer rothen Flüssigkeit auf. Bei der Destillation gibt es ein saures Wasser, das kaum Spuren von Ammoniak enthält, eine Menge eines braunen Oels, und hinterlässt eine poröse Kohle. Es besteht, nach Pelletier, aus 42 Harz, 0,3 Wachs mit Spuren von Caoutschouc, 33,4 Gummi, 4,2 Stärke, 2,8 Aepfelsäure, 1,6 bittere, 9,8 salzartige, unlösliche Substanz, und 5,0 Wasser mit Spuren von flüchtigem Oel. Das Harz ist rothgelb, bei $+ 50^0$ schmelzbar, und in Alkohol und Aether leicht auflöslich. Salpetersäure wirkt langsam darauf und verwandelt es in eine gelbe Masse von ranzigem Geruch, in Bitterstoff und Oxalsäure. Die Alkalien lösen es mit rother Farbe auf. Die Säuren fällen es aus dieser Auflösung in gelben Flocken. Das Gummi ist gelb und an den Kanten durchscheinend. Mit Salpetersäure, die es schwierig angreift, gibt es sowohl Schleimsäure als Oxalsäure. Seine Auflösung in Wasser ist schleimig; von Kalkwasser und von neutralen Blei-, Quecksilber- oder Silber-Salzen wird sie nicht gefällt, wohl aber von Bleiessig und von Alkohol.

Das Opoponax wird in der Heilkunde gebraucht.

*Sagapenum* soll von *Ferula Persica* kommen und wird aus Egypten zu uns gebracht. Es besteht aus einzelnen Körnern, die auswendig rothgelb, inwendig etwas blasser und halb durchsichtig sind, durch die Wärme der Hand erweichen, an den Fingern kleben, stark knoblauchartig riechen und ekelhaft scharf und herbe schmecken. Es wird bisweilen mit zerstossenem Bdellium verfälscht, welches aber nicht zwischen den Fingern erweicht. Bei der Destillation mit Wasser gibt es ein flüchtiges Oel. Es ist von Brandes analysirt worden, der es aus 50,29 Harz, 3,73 flüchtigem Oel, 32,72 Gummi mit wenigen Salzen, 4,48 Pflanzenschleim, 0,85

äpfelsaurem und schwefelsaurem Kalk, 0,27 phosphorsaurem Kalk, 4,3 fremder Einmengung und 4,6 Feuchtigkeit (Ueberschuss 1,24) zusammengesetzt fand. Das flüchtige Oel ist blassgelb, dünnflüssig, auf Wasser schwimmend, unangegenehm, knoblauchartig riechend, und anfangs milde, dann wärmend, bitter und zwiebelartig schmeckend. Es scheint ein flüchtigeres, zwiebelartig riechendes Oel zu enthalten, das sich bald verflüchtigt, worauf das zurückbleibende Oel den Zwiebelgeruch verliert, einen terpenthinartigen und campherähnlichen Geschmack bekommt. In der Luft verwandelt es sich leicht in ein durchsichtiges Harz. In Alkohol und Aether ist es leicht löslich. Das Harz wird von Aether in zwei getrennt. Das eine ist darin unauflöslich. Es ist braungelb, spröde, geruch- und geschmacklos. In der Wärme schmilzt es unter Aufblähen. In Alkohol ist es leicht auflöslich, in Terpenthinöl und Mandelöl selbst beim Erhitzen unauflöslich. Von kaustischem Kali wird es leicht aufgelöst, nicht aber von Ammoniak. Es beträgt 2,38 Proc. vom Gewicht des Sagapenums. Das andere wird sowohl von Alkohol als von Aether aufgelöst. Es ist rothgelb, durchsichtig, anfangs weich, erhärtet aber allmälig. Es riecht nach Sagapenum, schmeckt anfangs fett und mild, nachher unangenehm und bitter. In der Wärme schmilzt es unter Aufblähen und entzündet sich. In Terpenthinöl und Mandelöl ist es schwer auflöslich. Das Pulver von diesem Harz färbt sich in erwärmtem Chlorwasser grün und blau. Schwefelsäure löst dasselbe mit dunkelrother Farbe auf. Bei Zusatz von Wasser schwimmt eine dunkel violette Substanz auf, während die Flüssigkeit roth wird. Kochende Salpetersäure löst es, unter Bildung von Oxalsäure, einem grossen Theile nach auf. Es bleibt ein gelbes, sprödes, verändertes Harz zurück. das sich etwas in Wasser auflöst, bitter schmeckt, von Alkohol, Terpenthin- und Mandelöl leicht aufgelöst wird, aber nicht von Aether. In der Wärme schmilzt es unter Aufblähen. Aus der sauren Auflösung schlägt Ammoniak gelbe Flocken nieder, die sich in einem Ueberschuss des Alkali's mit rother Farbe auflösen. Chlorwasserstoffsäure, mit dem Harz digerirt, färbt sich blassroth, dann violett, hierauf blau und beim Kochen braunroth. Von Alkali wird sie nicht gefällt. Das Unaufgelöste ist blau und mit schön blauer Farbe

in Alkohol auflöslich. Ammoniak gibt damit eine schmutziggelbe, unklare Auflösung. Das veränderte Harz löst sich in Ammoniak wenig auf, und die Flüssigkeit wird unklar; es verbindet sich mit Kali, löst sich aber nur einem geringen Theile nach in der alkalischen Flüssigkeit auf.

Das Sagapenum wird in der Heilkunde angewendet, fängt aber an verlassen zu werden, da es weniger wirksam als *G. ammoniacum* und *galbanum* ist.

*Sarcocolla.* Unter diesem Namen kömmt im Handel ein getrockneter, freiwillig ausgeflossener Pflanzensaft vor, der aus *Penoea mucronata* und *Penoea sarcocolla* erhalten wird. Er kömmt aus Persien, Arabien und Aethiopien zu uns in kleinen länglichen Körnern, die die Grösse eines Sandkorns bis zu der einer Erbse haben. Seine Farbe ist gelb oder gelbroth, er lässt sich anzünden und schmeckt bitter. Er besteht aus Harz, Gummi und einer zuckerartigen Substanz, die dem Süssholzzucker ähnlich ist. Aether zieht das Harz aus, welches nicht näher beschrieben ist. Dann zieht wasserfreier Alkohol die zuckerartige Substanz aus, und das Gummi bleibt zurück, welches mit Zurücklassung von fremden Einmengungen sich in Wasser löst. Die süsse Substanz ist *Sarcocollin* genannt und zuerst von Thomson beschrieben worden.

*Sarcocollin.* Nach Verdunstung des Alkohols bleibt es als eine bräunliche, halbdurchscheinende, nicht krystallinische, extractähnliche Substanz zurück. Es schmeckt süsslich und hinterher bitter. Es ist jedoch keineswegs entschieden, ob diese Substanz nicht ein Gemenge von mehreren, in Alkohol löslichen Substanzen ist. Thomson gibt davon an: Es erweicht beim Erhitzen ohne zu schmelzen, dabei riecht es wie Caramel; bei stärkerem Erhitzen wird es pechähnlich, stösst einen weissen Rauch aus und verbrennt beinahe ohne Rückstand. In Wasser und Alkohol ist es beinahe gleich löslich. Die Lösungen sind braun. Durch Zusatz von Alkali wird die Farbe grün. Schwefelsäure fällt es nicht, wodurch es sich characteristisch vom Süssholzzucker unterscheidet. Salpetersäure bildet darin unter geringer Gasentwickelung einen weissen Niederschlag. Von Metallsalzen mit Mineralsäuren wird es nicht gefällt, getrübt aber durch neutrales essigsaures Bleioxyd und durch Bleiessig weiss

käsig

weiss käsig gefällt. Eisenvitriol macht die Farbe dunkler und nach einigen Stunden scheidet sich ein Niederschlag ab. Thomson führt an, dass seine Lösung durch Galläpfelinfusion getrübt, durch Galläpfeltinctur aber reichlich schwach gelb gefärbt werde, was also so zu verstehen ist, dass seine Verbindung mit Eichengerbsäure in Wasser löslich ist, sich aber in einem mit Alkohol vermischten Wasser wenig auflöst. Ohne zu untersuchen, ob diese Substanz durch Fällung mit basischem essigsauren Bleioxyd nicht in eine Substanz getrennt werde, welche gefällt wird, und in eine andere, welche in der Auflösung bleibt, hat Pelletier das Sarcocollin analysirt und findet dafür folgende Zusammensetzung:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 57,15 | — | 13 | — | 57,39 |
| Wasserstoff | 8,34 | — | 23 | — | 7,94 |
| Sauerstoff | 34,51 | — | 6 | — | 34,65 |

*Scammonium.* Im Handel kommen zweierlei Arten vor, das von Aleppo, und das von Smyrna. Das erstere kommt von *Convolvulus Scammonea* in Kleinasien und wird hauptsächlich in der Gegend von Aleppo gewonnen. Es kommt in grossen, trocknen, leichten, weichen und porösen Massen zu uns, die glänzenden Bruch und aschgrauen Strich haben. Es ist spröde und leicht zu pulvern, riecht unangenehm, schmeckt zuerst unbedeutend, dann aber ekelhaft, bitter und scharf. Wird die Oberfläche mit einem nassen Finger gerieben, so wird es weiss. Es gibt ein weisses oder grauliches Pulver. Wasser wird von Scammonium milchig und bekommt zuletzt einen Stich in's Grüne. In der Wärme schmilzt es vollkommen. Das Pulver davon geht beim Kochen mit Wasser in eine Masse zusammen. Eine schlechte Sorte, *Scammonium Smyrnense* genannt, wird durch Einkochen des ausgepressten Saftes gewonnen. Es hat eine dunklere, fast schwarze Farbe, eine dichtere und härtere Textur, lässt sich schwer pulvern, gibt mit Wasser eine schmutzig milchige Auflösung, und beim Kochen mit Wasser geht sein Pulver nicht in eine Masse zusammen. — Das Scammonium wird oft mit Mehl, Asche, Sand, Kohlengestiebe, mehreren anderen Extracten verfälscht, und überhaupt ist kein anderes Scammonium für gut zu halten, als solches, das leicht zu brechen, wenig schwer ist, nicht brenzlich riecht, dessen

erkaltendes Decoct nicht gelatinirt und das auf Kohlen ohne Geruch nach Pech verbrennt. Nach Versuchen von Vogel und Bouillon-Lagrange enthält es 60 Proc. Harz, 3 Gummi, 2 bitteren Stoff und 35 unauflöslichen, mit Sand gemengten Rückstand. Planche erhielt daraus 76 Proc. Harz. Das von Smyrna enthält, nach Pfaff, 58 Proc. unlösliche Pflanzentheile, 29 Harz, 8 Gummi und 5 bitteren Stoff. Das Harz ist gelb, durchscheinend, spröde und in Alkohol leicht auflöslich. Aus dem Smyrna-Scammonium ist es braun, durchsichtig, schwer pulverisirbar und gibt mit Alkohol eine dunklere Auflösung.

Mit Milch zusammengerieben, vertheilt sich das Scammoniumharz zwischen + 10° und + 100° und erhält sich darin suspendirt. Scheidet es sich dann allmälig wieder ab, so backt es nicht zusammen, sondern kann durch gelindes Umschütteln wieder aufgeschlämmt werden. Dadurch unterscheidet es sich von dem Jalappenharz, welches beim Zerreiben mit Milch zusammenbackt. Milch ist daher ein sehr dienliches Vehikel, um Scammonium als Laxirmittel anzuwenden. Dasselbe ist ein vortreffliches, und in der Heilkunde häufig angewendetes Abführungsmittel.

*Thridacium (Lactucarium).* Man erhält es, wenn man zur Zeit der Blüthe in unsere gewöhnliche Salatpflanze, ganz so wie bei der Opium-Gewinnung, Einschnitte macht, und den ausfliessenden Saft auf den Stengeln eintrocknen lässt, von welchen er nachher leicht abgelöst, und zu einem Kuchen zusammengeknetet wird. Dieser Kuchen erhält eine gelblichbraune Farbe und schmeckt bitter. Damit kann man fortfahren, bis die Samen anfangen reif zu werden. Nach Schick gab eine Staude von *Lactuca sativa* 17 Gran, und von *Lactuca virosa* 56 Gran Gummiharz. Man hat auch vorgeschlagen, den austropfenden Saft auf Baumwollenzeug aufzufangen, welches man nachher, wenn es dadurch völlig benetzt ist, in wenigem Wasser ausdrückt, das man auf einer flachen Schale bei gewöhnlicher Lufttemperatur an einem trocknen Orte verdunsten lässt; es erhärtet dabei zu einem braunen, spröden Extract, von bitterem Geschmack, das in feuchter Luft erweicht. In Wasser löst es sich mit braungelber Farbe auf, die Auflösung lässt sich filtriren, röthet Lackmuspapier, Ammoniak fällt daraus phosphorsauren

Kalk, und Galläpfelinfusion bewirkt darin einen starken Niederschlag. Sie wird auch von salpetersaurer Baryterde, oxalsaurem Ammoniak, salpetersaurem Silberoxyd, so wie auch von Alkohol getrübt.

In den französischen Apotheken destillirt man Wasser mit seinem halben Gewicht Stengel von frischen Pflanzen der Lactuca, und dieses Wasser hat einen starken narcotischen Geruch, der jedoch nach einigen Monaten verschwindet. Mouchon gibt an, dass, wenn Opium mit 4 Theilen Wasser ausgezogen und diese Lösung mit 25 Theilen Lattigwasser vermischt werde, dadurch 0,4 vom Gewicht des angewandten Opiums an unwirksamen Bestandtheilen ausgefällt würden, und darauf die filtrirte Flüssigkeit beim Verdunsten ein besonders wirksames Opiumextract liefere. Dieses Verhalten verdient eine genauere Untersuchung, weil es die Gegenwart eines Bestandtheils zu erkennen zu geben scheint, der verflüchtigt wird, und von dem man noch nichts weiss.

Das Lactucarium ist in Betreff seiner Zusammensetzung von verschiedenen Chemikern, aber mit unsicheren und abweichenden Resultaten untersucht worden. Duncan fand darin Wachs, Harz, Caoutchouc, und bitteres, in Wasser lösliches Extract. Schrader fand: Harz, das aus zwei verschiedenen gemischt war, 34,2, eine sowohl in Wasser als Alkohol lösliche, und Eisensalze grün färbende Substanz 36,3, eine in Alkohol unlösliche aber in Wasser lösliche Substanz 3,5, und endlich 26,0 einer sowohl in Wasser als Alkohol unauflöslichen, grösstentheils aus Eiweiss bestehenden Substanz. Klink fand: In Wasser Lösliches 55,0, Wachs 10,0, Harz 7,0, Caoutchouc 18,0, und der Rest war Wasser und Verlust. Buchner hat, wie es scheint, die genaueste Untersuchung darüber angestellt. Er wandte das von Lactuca virosa an. Nach seinen Versuchen enthält es einen eigenthümlichen Bestandtheil, welcher seine medicinischen Wirkungen begründet, und nennt diesen *Lactucin.* Um es zu erhalten, wird das Lactucarium mit Wasser ausgezogen, und der in Alkohol lösliche Theil des Wasserextracts mit Barytwasser versetzt, um überschüssige Säure wegzunehmen und es alkalisch zu machen, darauf eingetrocknet und mit Aether behandelt, welcher das Lactucin auszieht. Nach dem Abdampfen bleibt es als eine safrangelbe, geruchlose, aber

intensiv bitter schmeckende Masse von körniger, nicht krystallinischer Beschaffenheit zurück. In der Wärme wird es zersetzt, noch ehe es zu schmelzen anfängt, und riecht dann empyreumatisch balsamisch. In Alkohol ist es sehr löslich und mit gelber Farbe; Aether löst nicht ganz so viel davon, und kaltes Wasser nur eine geringe Menge. In verdünnten Säuren, selbst Essigsäure, löst es sich nicht ganz so leicht, wie in Alkohol, und in kaustischem Ammoniak nicht viel mehr als im Wasser. Mit Eisen- und Quecksilbersalzen gibt es keine bemerkenswerthe Reactionen, aber von Gerbsäure wird es gefällt. Im Uebrigen fand Buchner, dass der Milchsaft von Lactuca virosa nach dem Eintrocknen in warmer Luft 0,555 Lactucarium hinterlässt. Dieses enthält $18^2/_3$ Procent Lactucin, nebst Harz, Wachs, Gummi und einer stickstoffhaltigen Substanz; — kein Caoutchouc. Dem Wasser, womit es destillirt wird, ertheilt es einen eigenen Geruch.

Leroy hat gefunden, dass die Menge von Caoutchouc in dem Lactucarium mit dem Alter der Pflanze abnimmt, so dass sie daran um so reicher ist, je jünger die Pflanze. Vor der Blüthezeit macht es einen der reichlichsten Bestandtheile aus, wogegen es nach der Blüthe fast ganz darin verschwunden ist. Das, was man in dem Lactucarium Caoutchouc nennt, hat jedoch nicht vollkommen die Eigenschaften des gewöhnlichen Caoutchoucs. Es bleibt zurück, wenn das Lactucarium mit Wasser, Alkohol und kaustischer Lauge ausgezogen ist. In Aether ist es wenig löslich und so auch in kaltem Terpenthinöl; wird es aber mit diesem gekocht, so löst es sich nach und nach, und, wird die Masse während dem Kochen umgeschüttelt, so verwandelt es sich in ein Pulver, welches in dem Oel aufgeschlämmt wird, in der Ruhe aber darin wieder niedersinkt. Von Mandelöl wird es vollkommen aufgelöst. Salpetersäure wirkt in der Kälte nicht darauf; beim Kochen wird es aber dadurch zersetzt, und man erhält eine schwach rothe, etwas dicke Auflösung, welche Oxalsäure enthält.

Das Thridacium wird in der Heilkunde angewendet, wo es dieselben nervenbetäubenden Wirkungen, wie das Opium, hervorbringt, ohne von den Nachtheilen zu zeigen, die mit dem Gebrauch des Opiums verbunden sind. Ein amerika-

nischer Arzt, Coxe, war der erste, welcher vor noch nicht langer Zeit darauf aufmerksam machte. Auf die oben angeführte Art erhält man es in geringer Menge und es wird theuer; man hat desshalb noch andere Methoden, wodurch es weniger theuer, aber auch weniger rein gewonnen wird. Probart schneidet, kurz nach der Blüthezeit, den Lactucastengel an der Wurzel ab, nimmt die Blätter und Spitzen weg, öffnet die gröberen Stengel und den Stamm, nimmt daraus das saftige Zellgewebe weg, worauf die Corticaltheile, in denen die mit Milchsaft gefüllten Gefässe laufen, zerschnitten, mit Wasser ausgekocht, und das Decoct zum Extract abgedampft wird. Caventou presst die ganze Pflanze aus und dampft den ausgepressten Saft zum Extract ab.

Einige Schriftsteller verstehen unter dem Namen Thridacium den durch Verdunstung des ausgepressten Saftes erhaltenen Rückstand, unter Lactucarium aber den durch Einschnitte aus der Pflanze ausgeflossenen und eingetrockneten Milchsaft.

*Upasgift (Woorara).* Ich werde die Beschreibung dieser Substanz, die kein Gummiharz ist, an dieser Stelle einschalten, da ich keine bessere dafür weiss. Sie ist von Pelletier und Caventou untersucht worden. Sie ist ein Extract, welches aus einem auf Borneo wachsenden Baume, *Strychnos Upas*, oder, nach Leschenault, *Strychnos Tieuté*, bereitet wird. Es ist hart und rothbraun, aber an dünnen Kanten rothgelb durchscheinend, und schmeckt, ohne alle Schärfe, äusserst bitter. In Wasser löst es sich, mit Zurücklassung eines ziegelrothen Absatzes, auf. Die Auflösung ist gelb und bildet beim Abdampfen noch mehr von dem ziegelrothen Absatz. Von Alkohol wird es vollständiger als von Wasser, aufgelöst, aber von Aether wird es wenig, und von Oelen gar nicht aufgenommen. Es enthält, ausser milchsaurem Strychnin, zwei extractive Stoffe, von denen der eine bei Behandlung mit concentrirten Säuren, vorzüglich Salpetersäure, grün, und der andere roth wird. — Der erstere derselben, welchen Pelletier und Caventou *Strychnochromin* nennen, wird bei Zusatz einer anderen Salzbasis mit Strychnin gefällt und nebst diesem von Säuren aufgelöst. Hiervon hat das so gewonnene Strychnin die Eigenschaft, von concentrirter Salpetersäure grün zu werden. Das Extract hat

zu Kohle grosse Verwandtschaft, und wird vom Strychninsalze, so wie aus der Auflösung von Upas, abgeschieden, wenn sie mit gut gebrannter Knochenkohle digerirt werden. Von concentrirter Salpetersäure wird es gesättigt grün, aber diese Farbe verschwindet sowohl durch Verdünnung, als durch Zusatz von Alkali und einem desoxydirenden Salze, wie z. B. Zinnchlorür. Von Schwefelsäure wird es weniger stark grün, und noch weniger von Essigsäure. Chlorwasserstoffsäure verändert seine Farbe nicht. Sein unauflöslicher Absatz enthält ebenfalls einen Antheil von diesem Stoffe und wird von Salpetersäure grün. Pelletier und Caventou scheinen anzunehmen, dass der Absatz selbst (das oxydirte Extract) eben die grüngefärbte Substanz sei, was wahrscheinlich nicht richtig ist. Von Alkali wird es mit dunkler Farbe aufgelöst. Alkohol löst dasselbe auf und setzt es beim Erkalten in Schuppen ab, die sich nicht in Aether auflösen. Kurz, es hat diejenigen Charactere, welche anzeigen, dass es von der Absatzmaterie der Extracte im Allgemeinen enthalte. — Der durch Salpetersäure grün gefärbt werdende Stoff, oder wenigstens ein damit sehr analoger, findet sich auch in *Strychnos Pseudochina*, *Brucea antidysenterica* u. a. — Der andere Extractivstoff bleibt in der Flüssigkeit zurück, nachdem das Strychnin durch Kalkerde, und der vorhergehende durch Kohlenpulver ausgefällt worden sind. Er hat noch nicht vollkommen rein erhalten werden können. Seine Auflösung ist gelb; abgedampft, hinterlässt sie eine gelbe, extractartige Substanz, auflöslich sowohl in Alkohol, als in Wasser. Aus seiner Auflösung wird er weder durch essigsaures Bleioxyd, noch durch Digestion mit thierischer Kohle gefällt. Mit Salpetersäure wird er roth, und bei Zusatz von schwefliger Säure und von Zinnchlorür verschwindet die rothe Farbe wieder. Diese Substanz ist es, welche dem aus Krähenaugen oder aus Ignatiusbohnen bereiteten Strychnin die Eigenschaft ertheilt, durch Salpetersäure roth zu werden, und dieser Extractivstoff kommt folglich auch in diesen Strychnosarten vor. Dass man das Strychnin aus dem Upas leichter als aus den letztgenannten rein bekommt, beruht darauf, dass der grün werdende Stoff zum Strychnin grössere Verwandtschaft hat und sich damit niederschlägt, während der rothwerdende in der Flüssigkeit bleibt. Ersterer

kann, wenn man das Strychnin dann mit einer Säure sättigt, vermittelst Kohle weggenommen werden, was mit letzterem nicht ausführbar ist.

Das Upasgift bringt alle Wirkungen hervor, welche den Strychninsalzen eigenthümlich sind. Seine beiden extractiven Stoffe haben keinen Theil daran und sind ganz unschädlich. Die Eingebornen auf Borneo und den benachbarten Inseln vergiften ihre Pfeilspitzen damit, die gewöhnlich aus spitzen Knochenstücken bestehen, indem sie dieselben mit einer concentrirten Auflösung von Upas überstreichen. Die geringste Verwundung damit tödtet mit den Symptomen des Starrkrampfes oft innerhalb ¼ oder ½ Stunde.

## Wurzeln.

Ausser der Verrichtung, aus der Erde die, zur Ausbildung der Pflanzen nöthigen Theile einzusaugen, haben die Wurzeln auch noch die Bestimmung, nach Beendigung der vorzüglichsten Erscheinungen der Sommer-Vegetation, neues Material für das erste Auswachsen im nächsten Jahre vorzubereiten und aufzubewahren. Gewöhnlich verdanken die in der Heilkunde angewandten Wurzeln einem solchen Vorrathe ihre Wirksamkeit, und die rechte Zeit für ihre Herausnahme aus der Erde ist desshalb der Herbst, nachdem alle Vegetation beendigt ist. Sie erhalten sich den ganzen Winter über unverändert, und können auch in den ersten Frühlingstagen gesammelt werden, aber dann findet man sie schon oft mit Saft gefüllt, sie sind dann schwer zu trocknen und schrumpfen zusammen. Verschiedene Wurzeln können auch ohne Nachtheil das ganze Jahr über eingesammelt werden.

Ich werde hier die Wurzeln folgender Pflanzen anführen.

*Acorus Calamus.* Die Calmuswurzel ist von Trommsdorff untersucht, der in der frischen Wurzel flüchtiges Oel fand, das nur 0,1 von 100 Th. der Wurzel betrug. Ausserdem enthält sie ein weiches Harz 2,3, Extractivstoff von scharfem und zugleich süsslichem Geschmack, mit etwas Chlorkalium, 3,3, Gummi mit etwas phosphorsaurem Kali 5,5, inulinartige Stärke 1,6, Holzfaser 21,5 und Wasser 65,7. Ihr scharfer beissender Geschmack rührt vom Oel her.

*Allium sativum*. Der Knoblauch gibt, nach Cadet, beim Auspressen einen dicken und schleimigen Saft, der schwach Lackmuspapier röthet und sich nicht, ohne vorhergegangene Verdünnung mit Wasser, filtriren lässt. Durch Aufkochen, so wie durch Zusatz von Schwefelsäure oder Salzsäure, wird Pflanzeneiweiss daraus niedergeschlagen. Der filtrirte Saft gibt mit Eisenvitriol und mit salpetersaurem Quecksilberoxydul weisse Niederschläge; der durch letzteres wird nach 12 Stunden rosenroth. Galläpfelinfusion bewirkt einen grauen Niederschlag. 20 Pfund Knoblauch geben bei der Destillation mit Wasser 1¼ Loth des Bd. VI. p. 641 erwähnten Oeles. Wird das im Destillirgefässe zurückbleibende Decoct warm ausgezogen, so gelatinirt es beim Erkalten und hinterlässt nach dem Eintrocknen eine sehr stark leimende Masse, die selbst zum Zusammenkitten von Glas gebraucht werden kann. Näher sind die Bestandtheile des Knoblauchs nicht untersucht worden.

*Allium Cepa*. Die Zwiebeln liefern nach dem Zerreiben und Auspressen einen farblosen Saft, der in hohem Grade ihren Geruch besitzt und sich in Berührung mit der Luft allmälig rosenroth färbt. Er reagirt sauer, wird von Oxalsäure, von Kalkwasser, von Kali, von Bleizucker und von salpetersaurem Silberoxyd gefällt. Bei der Destillation wird er unklar, gibt ein mit etwas flüchtigem Oel vermischtes Wasser und setzt ein gelbliches Coagulum ab, das aus Pflanzeneiweiss und Oel besteht, welches letztere sich durch Alkohol ausziehen lässt. Die gekochte Auflösung enthält Zucker, wovon ein Theil Mannazucker ist, der sich aber nur durch Gährung, wobei der andere Zucker zerstört wird, abscheiden lässt, indem er alsdann beim Verdampfen der gegohrenen Flüssigkeit anschiesst. Fourcroy und Vauquelin, welche diesen Umstand zuerst bemerkten, glaubten daher, der Mannazucker werde bei der Gährung gebildet. Im Uebrigen fanden sie, ausser Zucker, Gummi und sauren phosphorsauren und citronensauren Kalk.

*Alpinia Galanga*. Die Galgantwurzel ist von Bucholz analysirt worden, der darin fand: flüchtiges Oel 0,5, ein weiches Harz von brennendem Geschmack 4,9, schwach zusammenziehend schmeckenden Extractivstoff 9,7, Gummi 8,2, Pflanzenschleim 41,5, Holzfaser 21,65, Wasser 12,3 (Ver-

lust 1,3). — Nach Morin ist darin noch enthalten Stärke, eine eigene stickstoffhaltige, dem Fleischextract ähnliche Materie, essigsaures Kali und oxalsaure Kalkerde.

*Althaea officinalis.* Die Althaewurzel ist wegen ihres grossen Gehaltes an Pflanzenschleim merkwürdig, und ist es neuerlich noch mehr wegen des daraus darstellbaren krystallisirten Stoffes geworden. Sie enthält, wie der Salep, sowohl Schleim als Stärke, von denen ersterer durch kaltes Wasser ausziehbar ist und damit eine schleimige Flüssigkeit bildet, die durch Jod nicht gebläut wird; wird aber das Ungelöste mit Wasser gekocht, so wird dieses bei Zusatz von Jod blau, zum Beweise, dass sich Stärke aufgelöst hat. Wird geschälte Althaewurzel fein zerhackt und dann mit Alkohol von 0,795 in einem steinernen Mörser gestampft, so wird der Alkohol milchig; lässt man ihn dann sich klären, giesst ihn wiederum auf die Wurzel und stampft sie damit, so kann man auf diese Art, nach Link, eine Menge vom schleimigen Bestandtheil der Wurzel aufschlämmen, der sich darin in Gestalt kleiner, stärkeartiger Körner, die sich im Alkohol aufschlämmen, eingesprengt befindet. Nach dem Sammeln und Trocknen sind sie gelblich, unter dem Microscop durchscheinend und einer etwas gelblichen Stärke sehr ähnlich. Diese Körner werden nur partiell von kaltem Wasser aufgelöst, welches den Schleim auszieht; kochendheisses Wasser löst aber auch die Stärke auf und lässt eine geringe Menge einer unbestimmten Materie zurück. Kocht man die Althaewurzel mit Wasser aus und dampft das Decoct zur Extractdicke ab, so kann man, durch Zusatz von wasserfreiem Alkohol, den Schleim ausfällen, wobei der Alkohol, ausser etwas Schleim, einen Extractivstoff von einem eigenen süsslichen Geschmack aufnimmt. Der Schleim der Althaewurzel ist in kaltem Wasser auflöslich; seine frische Auflösung ist farblos, wird aber durch Aussetzen an die Luft, so wie durch Abdampfen, gelb und nachher braun. Er löst sich auch, besonders im Kochen, in wässrigem Spiritus auf, ist aber in wasserfreiem Alkohol unauflöslich. Seine Auflösung wird von neutralem essigsauren Bleioxyd mit gelber, von essigsaurem Kupferoxyd mit grüner, und von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit weisser Farbe gefällt; sie wird aber weder von schwefelsaurem Eisenoxyd noch Eisenoxydul ge-

fällt. Von Galläpfelaufguss wird sie stark wie Stärke niedergeschlagen, und dieser Niederschlag ist in $+60^0$ warmem Wasser mit gelber Farbe auflöslich. — Nach Link's Versuchen gibt dieser Schleim mit Salpetersäure keine Schleimsäure, aber bei der trocknen Destillation Ammoniak, er enthält also Stickstoff. Aus seiner Auflösung im Wasser erhielt Link kleine rhomboëdrische Krystalle, die in Wasser schwerlöslich waren, von Säuren wenig, wohl aber von Alkali, so wie von kochendheissem Alkohol, aufgelöst wurden. Beim Erhitzen schmolzen sie zuerst und verkohlten sich dann. Link vermuthete, sie könnten, in der Althaewurzel schon fertig gebildete, Schleimsäure sein; wir werden sogleich ihre wahre Natur näher kennen lernen.

Später hatte Bacon angegeben, dass wenn man die Althaewurzel mit Wasser auszieht und das eingetrocknete Extract hierauf so lange mit Alkohol kocht, als dieser sich noch beim Erkalten trübt, man einen krystallinischen Niederschlag erhalte, den er für ein Salz aus Aepfelsäure mit einer vegetabilischen Salzbasis, die er *Althaein* nennt, hielt. Diese krystallinische Substanz löste sich leicht in Wasser auf und schoss aus einer bis zur Syrupsdicke abgedampften Auflösung in grünen sechsseitigen Prismen an. Wurde ihre Auflösung mit reiner Talkerde gekocht und filtrirt, so wurde die Base angeblich von der Säure getrennt, aber dennoch in grünen, sechsseitigen Prismen angeschossen erhalten.

Bei Wiederholung dieser Versuche fanden Henry und Plisson, dass diese krystallinische Substanz, die weder sauer noch basisch ist, die grösste Aehnlichkeit mit dem von Robiquet in dem Spargel entdeckten Asparagin habe. Zugleich fanden sie, dass dieses Asparagin bei Behandlung mit einer Base sich in eine eigenthümliche Säure umwandelte, welche sie *Asparaginsäure* genannt haben. Die Talkerde übte auf das Asparagin eine andere Wirkung aus, als die anderen Basen, indem sie es in der Siedhitze in eine amorphe, durchsichtige Substanz verwandelte. Die Versuche der französischen Chemiker sind nachher von Wittstock wiederholt worden. Dieser fand, dass die zuerst mit Alkohol und dann mit Wasser behandelte Althaewurzel keine Spur von Asparagin lieferte, dass aber der Alkohol aus der Wurzel 2 Procent eines fetten, grünlichen, leicht verseifbaren Oels auszog,

welches sich während der Verdunstung der Alkohollösung abscheidet, und dass die eingedickte, und an einem kalten Ort sich selbst überlassene Flüssigkeit nach einiger Zeit Krystalle von Rohrzucker absetzte. Die unkrystallisirbare Flüssigkeit war ein dicker Syrup. Die Althaewurzel liefert nach Wittstock gegen 4 Procent krystallisirbaren Zucker. Das Wasser, womit man die durch Alkohol erschöpfte Wurzel behandelt, wird schleimig und fadenziehend, verliert aber diese schleimige Consistenz und wird flüssiger, wenn man es darauf bis zu $+ 75^0$ bis $+ 86^0$ erhitzt. Der wässrige Auszug enthält keine Spur von Asparagin. Man erhält dieses aber, wenn man nach Bacon's Vorschrift aus der Wurzel zuerst ein Extract mit Wasser bereitet, und darauf dieses mit kochendem Alkohol von 0,835 erschöpft. Aus diesen Versuchen schloss Wittstock, dass das Asparagin in der Althaewurzel nicht gebildet enthalten, sondern dass es ein Product der Reaction des Wassers sei. Auch beobachtete Wittstock, dass der wässrige Auszug der Althaewurzel beim Verdunsten allmälig sauer wurde und immer grössere Mengen von Asparagin lieferte. Sättigte er aber die freie Säure in dem Maasse, als sie sich bildet, mit Kalkwasser, so dass das Wasserextract während der ganzen Verdunstung fast neutral blieb, so erthielt er entweder kein Asparagin, oder nur unbedeutende Spuren. Endlich glaubte Wittstock aus seinen Versuchen schliessen zu können, dass das Asparagin, anstatt ein eigenthümlicher Körper zu sein, nur asparaginsaures Ammoniak, und die amorphe, durchsichtige Substanz, welche man durch Digestion mit Talkerde erhält, asparaginsaure Talkerde sei.

Pelouze und Boutron-Charlard haben mehrere der Angaben von Wittstock nicht bestätigt gefunden. Sie fanden, dass, wenn die Althaewurzel zuerst mit Alkohol und hierauf mit Wasser behandelt worden, man gleichwohl Asparagin erhält, und dass keine Art von Säuerung zu seiner Gewinnung nothwendig sei. Dagegen fanden sie die Flüssigkeit, woraus das Asparagin angeschossen war, ein wenig alkalisch, was sie der Anwendung von Kalkerde beim Abschälen der in den Handel kommenden Wurzel zuschreiben. Nach ihren Versuchen erhält man das Asparagin am sichersten, wenn man die Wurzeln mit kaltem Wasser auszieht,

die Lösungen bis zur dünnen Syrupsconsistenz verdunstet und dann an einem kühlen Ort einige Zeit zum Krystallisiren hinstellt. Nach 4 bis 5 Tagen sind grosse körnige Krystalle darin gebildet, die durch eine einzige wiederholte Krystallisation vollkommen rein erhalten werden. Wird die Flüssigkeit bis zur Extractdicke eingekocht, so wird dadurch das Auskrystallisiren des Asparagins sehr verhindert.

Buchner hat die Althaewurzel analysirt mit Bestimmung der relativen Mengen der Bestandtheile, indem er sie dabei mit der Wurzel von *Althaea narbonensis* verglich. In der frisch ausgegrabenen Wurzel von *Althaea officinalis* fand er 68,3 Procent, und in der von *Althaea narbonensis* 67 Procent Wasser. Die getrocknete Wurzel enthielt;

| | Althaea officin. | | Althaea narb. |
|---|---|---|---|
| Fettes Oel . . . . . . . . . | 1,26 | — | 1,21 |
| Pflanzenleim . . . . . . . . . | 1,81 | — | 1,59 |
| Schleimzucker und Asparagin . | 8,29 | — | 8,04 |
| Pflanzenschleim und Gummi . . | 35,69 | — | 27,48 |
| Stärke . . . . . . . . . . . | 37,51 | — | 39,75 |
| Pectin . . . . . . . . . . . . | 11,05 | — | 13,88 |
| Phosphorsaure Kalkerde . . . . | 8,29 | — | 9,25 |
| Holzfaser . . . . . . . . . . | 7,50 | — | 9,63 |
| | 111,40 | — | 110,83. |

Der Ueberschuss der Analysen kommt auf Rechnung des Wassers der gewogenen Bestandtheile. Die Menge des Asparagins wurde zwar nicht besonders bestimmt, aber in der Wurzel von *Althaea narbonensis* wurde davon mehr gefunden. Dagegen war die Lösung des Gummi's aus der Wurzel von *Althaea officinalis* viel consistenter, als die von *Althaea narbonensis*.

Nach diesem geschichtlichen Ueberblick der Arbeiten über das Asparagin, will ich jetzt mittheilen, was wir von dieser Substanz, so wie auch von der Asparaginsäure wissen.

Das Asparagin ist nicht blos in der Althaewurzel, sondern auch in dem Spargel, in der Wurzel von *Glycyrrhiza glabra* und *Symphitum officinale*, und, nach Vauquelin, in allen Arten von Kartoffeln enthalten. Ist es auch in diesen Pflanzentheilen nicht schon gebildet enthalten, so kann man sich doch ihrer bedienen, um es daraus darzustellen. Witt-

stock's Methode, dasselbe aus der Althaewurzel auszuziehen, ist folgende: Das sauer gewordene Wasserextract dieser Wurzel wird mit kochendem Alkohol von 0,835 erschöpft, und die Lösung einen Tag lang stehen gelassen, wobei sich ein zähes Extract absetzt. Die davon abgegossene und an einen kalten Ort gestellte Flüssigkeit setzt nach 24 Stunden am Boden und an den Seitenwänden des Gefässes Gruppen von kleinen Krystallen ab, die Asparagin sind, und die ohngefähr ⅓ Procent von der angewandten Wurzel betragen. Aber dies ist nicht alles Asparagin, was man erhalten kann. Um alles zu erhalten, destillirt man den Alkohol aus der Flüssigkeit ab, mischt den Rückstand mit dem Wasserextract, welches der Alkohol ungelöst gelassen hat, löst das Gemische in Wasser und fällt die erhaltene Lösung mit essigsaurem Bleioxyd. In die filtrirte Lösung wird Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, um überschüssig zugesetztes Bleisalz auszufällen, und nun zur Syrupsconsistenz verdunstet. Innerhalb 24 Stunden verwandelt sich dann die syrupsartige Flüssigkeit in eine krystallinische Masse. Diese wird mit kochendem Alkohol erschöpft, die Krystalle, welche sich aus der Alkohollösung abgesetzt haben, werden in warmem Wasser gelöst, und die gesättigte wässrige Lösung derselben der freiwilligen Verdunstung bei einer Temperatur von $+25^0$ bis $+35^0$ überlassen. Dann krystallisirt daraus das Asparagin in sechsseitigen Prismen, die vollkommen farblos sind, wenn man die wässrige Lösung mit ein wenig Thierkohle behandelt hatte. Wittstock hat niemals die von Bacon beschriebenen grünen Krystalle erhalten. — Henry und Plisson empfehlen zur Bereitung des Asparagins die Althaewurzel mit lauwarmem Wasser zu erschöpfen, die Flüssigkeit durch Verdunsten zu concentriren, zu filtriren und an einem kalten Orte stehen zu lassen. Auf diese Weise erhalte man 2 Procent vom Gewicht der Wurzel krystallisirten Asparagins.

Das Asparagin bildet rectanguläre Octaëder und sechsseitige Prismen. Es ist ungefärbt und von sehr schwachem, der Fleischbrühe ähnlichen Geschmack. Bei $+14^0$ ist sein spec. Gewicht $= 1{,}519$. Bei der trocknen Destillation liefert es eine ammoniakalische Flüssigkeit, es enthält also Stickstoff. Bei $+13^0$ bedarf es 58 Th. Wassers zur Auflösung;

heisses Wasser löst aber eine viel grössere Menge davon auf. Wässriger Alkohol löst es besser, als Wasser; in wasserfreiem Alkohol und in Aether ist es unauflöslich. Nach Henry und Plisson kann es in schwacher Kalilauge aufgelöst und daraus durch Säuren wieder gefällt werden. Wird es aber mit starker Kalilauge behandelt, so entwickelt es Ammoniak und verwandelt sich in Asparaginsäure. Diese Neigung, in asparaginsaures Ammoniak überzugehen, ist so gross, dass dies, nach Pelouze und Boutron-Charlard, durch blosses Wasser bewirkt wird, aber unter einem Druck von drei Atmosphären. Auch Säuren veranlassen dieselbe Veränderung darin, und nehmen das Ammoniak auf, während die Asparaginsäure ausgeschieden wird. Wittstock vermuthete, dass das Asparagin nichts anderes, als dieses Salz sei, weil, wenn sein Pulver mit kohlensaurem Kali befeuchtet wird, sogleich der Geruch nach Ammoniak entsteht. Seine Vermuthung aber wird dadurch widerlegt, dass eine Lösung von Asparagin nicht durch Metallsalze gefällt wird, was der Fall mit asparaginsaurem Ammoniak ist.

Die Zusammensetzung des Asparagins ist der Gegenstand mehrerer Untersuchungen gewesen, und dadurch zu einer Art von theoretischer Merkwürdigkeit geworden. Es ist von Henry und Plisson, Kodweiss, Pelouze und Boutron-Charlard, und zuletzt von Liebig analysirt worden. Ich werde nur die Resultate der drei letzteren anführen.

Pelouze und Boutron fanden, dass bei + 120° das Asparagin 0,12582 von seinem Gewicht Wasser verliert, und dabei zu einem Mehl zerfällt. Nach Kodweiss bedarf es hierzu nicht mehr als + 90°. Das Resultat von Pelouze's und Boutron's Analyse ist:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 39,31 | 8 | 39,068 |
| Wasserstoff | 6,36 | 16 | 6,377 |
| Stickstoff | 22,49 | 4 | 22,610 |
| Sauerstoff | 31,84 | 5 | 31,953 |

Der hiernach berechnete Wassergehalt entspricht 2 Atomen.

Liebig fand den Wassergehalt zu 12,133 Procent und für das wasserfreie Asparagin folgende Zusammensetzung:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 36,55—36,87 | — | 4 | — | 36,74 |
| Wasserstoff | 6,21— 6,13 | — | 8 | — | 5,94 |
| Stickstoff | 21,17—21,20 | — | 2 | — | 21,27 |
| Sauerstoff | 36,07—35,80 | — | 3 | — | 36,05 |

Das Atomgewicht ist dann = 832,694, und das krystallisirte Asparagin enthält 1 Atom Wasser. Weiter unten werden wir darauf zurückkommen, unter welchen Gesichtspunkten man diese Zusammensetzung zu betrachten hat.

*Asparaginsäure.* Diese Säure ist von Henry und Plisson entdeckt worden. Sie wird, wie wir sahen, aus Asparagin durch den Einfluss sowohl von Säuren als auch von Alkalien gebildet. Pelouze und Boutron schreiben vor, das Asparagin mit überschüssigem Barythydrat zu kochen, so lange sich noch Ammoniak entwickelt, dann die Flüssigkeit zu filtriren und daraus noch kochendheiss die Baryterde mit verdünnter Schwefelsäure auszufällen; beim Erkalten der siedendheiss filtrirten Flüssigkeit scheidet sich dann die Säure in perlmutter- oder seidenglänzenden Krystallen aus. Henry und Plisson bewirken dieselbe Zersetzung mit Bleioxyd, zersetzen dann die Masse durch Schwefelwasserstoffgas, verdunsten zur Trockne und kochen die Masse mit Alkohol aus. Aus dieser Lösung scheidet sich die Säure in Gestalt feiner Blättchen ab. Sie ist ohne Geruch und schmeckt schwach mit einem Nachgeschmack nach Fleischbrühe. Bei der trocknen Destillation liefert sie ammoniakalische Producte, und verbreitet auf glühenden Kohlen den Geruch nach angebrannten Federn. Bei $+8^{0},5$ bedarf sie 128 Theile Wassers zur Auflösung; leichter löst sie sich in kochendem Wasser, setzt sich aber beim Erkalten aus der Auflösung als ein krystallinisches Pulver wieder ab. In wasserfreiem Alkohol ist sie unauflöslich, in wässrigem Alkohol weniger löslich als im Wasser. Ihre wässrige Lösung röthet Lackmus, trübt aber nur schwach eine Auflösung von Seife. Sie löst sich in Schwefelsäure und zersetzt diese Säure unter Beihülfe von Wärme. Salpetersäure kann über Asparaginsäure abdestillirt werden, ohne dass diese beiden Säuren auf einander wirken. In Chlorwasserstoffsäure ist die Asparaginsäure löslicher als im Wasser.

Die Zusammensetzung der Asparaginsäure ist von Henry und Plisson, Pelouze und Boutron, und zuletzt von Liebig bestimmt worden.

Pelouze und Boutron fanden, dass diese Säure bei + 120° kein Wasser verliert, dass sie aber 1 Atom Wasser abgibt, wenn sie mit Basen verbunden wird. Die krystallisirte Säure fanden sie zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 38,71 | — | 8 | — | 38,80 |
| Wasserstoff | 5,32 | — | 14 | — | 5,54 |
| Stickstoff | 11,40 | — | 2 | — | 11,23 |
| Sauerstoff | 44,57 | — | 7 | — | 44,43 |

Die mit Bleioxyd oder Silberoxyd verbundene Säure fanden sie zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 41,70 | — | 8 | — | 41,78 |
| Wasserstoff | 5,25 | — | 12 | — | 5,11 |
| Stickstoff | 11,90 | — | 2 | — | 12,09 |
| Sauerstoff | 41,15 | — | 6 | — | 41,02 |

Das Atomgewicht ist hiernach = 1463,41, und ihre Sättigungscapacität = 6,837 oder 1/6 von ihrem Sauerstoffgehalt.

Nach Liebig's Analyse besteht die wasserhaltige Asparaginsäure aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 36,122 | — | 8 | — | 36,257 |
| Wasserstoff | 5,377 | — | 14 | — | 5,215 |
| Stickstoff | 10,421 | — | 2 | — | 10,509 |
| Sauerstoff | 48,769 | — | 8 | — | 47,769 |

Vergleicht man diese Analysen, so könnte es scheinen, als hätten Pelouze und Boutron eine Säure mit 1 At. Wasser, und Liebig eine Säure mit 2 Atomen Wasser analysirt. Jedenfallls aber bleibt hier dennoch der Unterschied, dass Liebig ein Doppelatom Wasserstoff weniger gefunden hat als Pelouze. Der letztere fand, dass das Silbersalz genau aus 50 Th. Säure und 50 Th. Silberoxyd besteht. Hieraus folgt das Atomgewicht zu 1451,6. Werden von dem Resultat der Analyse von Liebig 2 Atome Wasser abgezogen, so ist das Atomgewicht danrach = 1450,93, und für die wasserfreie Säure die Zusammensetzung folgende:

Kohlenstoff

| | Procente. | | Atome. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 42,16 | — | 8 |
| Wasserstoff | 4,37 | — | 10 |
| Stickstoff | 12,20 | — | 2 |
| Sauerstoff | 41,47 | — | 6 |

Pelouze und Boutron-Charlard bemerken, dass die Asparaginsäure eine grosse Neigung habe, basische Salze zu bilden, und mit Kalk-, Baryt- und Talkerde in Wasser lösliche basische Salze hervorbringe. Mit Kupferoxyd gibt sie nur ein basisches Salz. Es ist möglich, dass diese Salze eigentlich neutrale sind, und dass die untersuchten Blei- und Silbersalze saure gewesen sind. Wenn dem so ist, so würde das Atomgewicht der Säure nur halb so gross sein, und die von Liebig untersuchte Säure der Formel $C^4 H^5 NO^3 + \dot{H}$ entsprechen. Inzwischen hat diese Ansicht das gegen sich, dass die Säure dann nur ein einfaches Atom Stickstoff enthielte, was ein ungewöhnliches Verhältniss wäre. Dieser Punkt, so wie auch die ungleich angegebene Anzahl der Wasserstoff-Atome, sind noch genauer auszumitteln, besonders weil der letztere Umstand zur Erklärung der Zersetzung des Asparagins durch Säuren und Alkalien von wesentlichem Einfluss ist.

Nach Pelouze und Boutron ist das Asparagin ein Körper, welcher zur Klasse der Amide gerechnet werden muss, und sie betrachten es als eine Verbindung von Amid mit einem niedrigeren Oxydationsgrade des Radicals der Asparaginsäure, wie folgendes Schema zeigt:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Atom Asparaginoxyd | = | $8C + 12H + 2N + 5O$ |
| 1 Doppelatom Amid | = | $4H + 2N$ |
| 1 Atom wasserfreies Asparagin | = | $8C + 16H + 4N + 5O$ |

und nennen es demgemäss Asparaginamid. Durch 1 Atom hinzugefügtes Wasser entstehen Asparaginsäure und Ammoniak, und durch ein zweites Atom Wasser dann asparaginsaures Ammoniumoxyd.

Liebig gibt nach seiner Analyse folgende Vorstellung von der Zersetzung des Asparagins:

| | | |
|---|---|---|
| 1 At. wasserfreie Asparaginsäure | = | $8C + 10H + 2N + 6O$ |
| 1 Doppelatom Ammoniak | = | $6H + 2N$ |
| 2 Atom wasserfreies Asparagin | = | $8C + 16H + 4N + 6O$ |

Mit Hinzufügung von 1 Atom Wasser entsteht asparaginsaures Ammoniumoxyd, und von 2 Atomen Wasser dasselbe Salz mit 1 Atom Krystallwasser, und hiervon ist also das wasserhaltige Asparagin eine metamerische Modification. Die 2 Atome Wasserstoff, wodurch sich die Resultate der Analyse von Liebig und von den französischen Chemikern unterscheiden, bedingen also eine wesentliche Verschiedenheit in den Ansichten über die theoretische Zusammensetzung des Asparagins.

Die neutralen asparaginsauren Salze sind grösstentheils in Wasser auflöslich. Sie besitzen einen der Fleischbrühe ähnlichen Geschmack, und der Geschmack der Salze, mit einem Metalloxyd zur Basis, ist zugleich zusammenziehend. Das *asparaginsaure Kali* ist zerfliesslich und unkrystallisirbar; unter der grossen Anzahl ven Metallsalzen sind es nur die folgenden, welche es beim Vermischen bald mehr bald weniger reichlich fällen: basisches essigsaures Bleioxyd, salpetersaures Quecksilberoxydul und salpetersaures Silberoxyd. Diese Niederschläge sind in Salpetersäure und in einem Ueberschuss der Metallsalze auflöslich. — Das *Natronsalz* ist krystallisirbar. — *Asparaginsaures Ammoniak* ist schwierig zu krystallisiren und wird beim Verdunsten sauer. Das *Barytsalz* bildet kleine weisse undurchsichtige Krystalle. Das *Kalksalz* hat ein gummiartiges Ansehen. Verbindet sie sich mit noch einmal so viel Basis, so entsteht ein krystallisirbares basisches Salz, welches alkalisch reagirt und welches von den Metallsalzen nur die fällt, deren Basis Bleioxyd, Eisenoxyd und Silberoxyd ist. — Das *Talkerdesalz* bildet ebenfalls eine gummiartige Masse, sowohl im neutralen als im basischen Zustande. Nach Wittstock, welcher dieses Salz direct aus der Althaewurzel ausgeschieden hat, setzt es sich als krystallinisches Pulver ab, wenn man die alkoholhaltigen Mutterlaugen, woraus Asparagin erhalten worden ist, verdunstet. Löst man dieses Pulver in Wasser und verdunstet darauf die Auflösung, so scheidet sich die asparaginsaure Talkerde als eine krystallinische Haut ab, und die Flüssigkeit trocknet zu einer vollkommen weissen, krystallinischen Masse ein. Dieses Salz bläht sich nicht auf, wenn man es verbrennt. — Das *Zinksalz* bildet krystallinische Körner. — Das *Nickelsalz* ist eine grüne, zerreibliche, gesprungene

Masse. Das *Kupfersalz* ist in reinem Wasser wenig löslich; es setzt sich ab in kleinen blauen Nadeln, die Seidenglanz besitzen. Asparaginsaures Natron löst dieses Salz unter Beihülfe von Wärme zu einer dunkelblauen Flüssigkeit auf, die in der Wärme abgedunstet werden kann, ohne dass sich die Salze trennen; beim Erkalten krystallisirt aber das Kupfersalz allein aus. Das *asparaginsaure Chinin* ist sehr auflöslich und trocknet zu einer silberweissen, dendritischen Masse ein. Das *Cinchoninsalz* bildet lange dünne Prismen, und das *Morphinsalz* trocknet zu einer gummigen Masse ein, deren Mittelpunkt krystallinisch ist.

*Amomum Curcuma*, auch Curcuma longa genannt. Die Curcuma, deren Farbstoff schon pag. 170 erwähnt wurde, ist von John, so wie von Pelletier uud Vogel analysirt worden. Nach ersterem enthält sie: ein gelbes *flüchtiges Oel* 1,0, ein gelbbraunes, dem Gummigutt sehr ähnliches *Harz* 12,0, *Gummi* 14,0, *Holzfaser* 57,0, woraus noch durch Kali etwas ausgezogen wird; *Salze*, aus einer Pflanzensäure mit Kali und Kalk bestehend, Chlorkalium, phosphorsaures Kali, phosphorsauren Kalk, nebst etwas Eisen- und Manganoxyd 5,0. Vogel und Pelletier fanden darin ein stark riechendes, flüchtiges Oel, Gummi, gelben Farbstoff, braunen, dem Extractabsatz ähnlichen Stoff, ein stärkeartiges Satzmehl und Holz.

*Amomum Zedoaria.* Nach Bucholz enthält der Zittwer ein brennend schmeckendes, campherartiges, *flüchtiges Oel* 1,42, ein aromatisches, bitteres, weiches *Harz* 3,60, ein gewürzhaft und bitter schmeckendes *Extract*, verunreinigt durch etwas Harz, *Chlorkalium* und *schwefelsaures Kali* 11,75, *Gummi* 4,5, *Pflanzenschleim* 9, *Stärke* 3,60, durch kaustisches Kali aus der Holzfaser aufgelöste *Stärke* 8,0, nebst einem anderen Stoff 31,2, *Holzsubstanz* 12,89, *Wasser* 15,0 (Ueberschuss 0,96). Nach Morin ist auch im Zittwer eine stickstoffhaltige, dem Fleischextract ähnliche Substanz enthalten.

*Amomum Zingiber.* Der Ingwer ist ebenfalls von Bucholz analysirt worden. In der weissen Varietät fand er: ein blass weniggelbes, dünnflüssiges, *flüchtiges Oel* mit dem Geruch des Ingwers 1,06, ein scharfes aromatisches, weiches *Harz* 3,60, ein in wasserfreiem Alkohol, so wie in

Wasser lösliches *Extract*, von wärmendem, bitterem Geschmack 0,65, ein in wasserfreiem Alkohol unlösliches, scharfes und *säuerliches Extract* 10,5, *Gummi* 12,5, pflanzenschleimähnliche *Stärke* 19,75, *Pflanzenschleim* 8,3, in Kali löslichen *Extractabsatz* 26,0, *Holzsubstanz* 8, Wasser 11,9 (Ueberschuss 2,31). Morin bekam bei der Analyse des Ingwers ein ähnliches Resultat; wenn man aber, nach seiner Angabe, den Ingwer, nach dem Ausziehen mit Alkohol, mit kaltem Wasser behandelt und das so erhaltene Extract mit Alkohol vermischt, so schlägt dieser Gummi nieder, während ein, durch Abdampfung des Alkohols zu erhaltender, dem Fleischextract ähnlicher Stoff, zurückbleibt. Er scheint das scharfe, säuerliche Extract von Bucholz zu sein. Nach Morin gibt der mit Alkohol und Wasser ausgezogene Ingwer, beim Zerstossen in Wasser, Stärke, die sich aus dem Wasser abscheiden lässt und alle Charactere der Stärke hat.

*Anchusa tinctoria.* Die Alkannawurzel enthält, besonders in der Rinde, einen rothen Farbstoff, dessen schon pag. 139 erwähnt ist. John fand in der Wurzelrinde: 5,5 *Farbstoff*, 6,5 *Gummi*, 1,0 löslichen *Extractivstoff*, 65,0 in Kali löslichen *Extractabsatz* (Verlust 4,25). Dagegen fand er in dem Holze der Wurzel wenig mehr als Holz, worin sehr wenig von den übrigen, in der Rinde vorkommenden Stoffen enthalten war.

*Angelica Archangelica.* Die Angelicawurzel ist von John und von Bucholz und Brandes untersucht worden. Ersterer fand darin: eine unbestimmte, geringe Menge eines farblosen, brennend schmeckenden *flüchtigen Oels*, ein weiches, eben so schmeckendes *Harz* 6,7, ein *bitteres Extract* 12,5, *Gummi* 33,5, *Inulin* 4,0, *in Kali löslichen Stoff* 7,3, *Holzfaser* 30,0, Wasser (und Verlust) 6. Bucholz und Brandes fanden: ungefähr 0,7 *flüchtiges Oel*, 6,02 weiches Harz, von ihnen *Angelicabalsam* genannt, 26,40 *Extractivstoff*, 31,75 *Gummi*, 5,40 *Stärke* (nicht Inulin), 0,66 *Extractabsatz*, 0,97 *Pflanzeneiweiss*, 17,5 *Wasser* (Verlust 2,0). Die hier angeführten Mengen von Stärke und Gummi waren zum Theil mit Kali ausgezogen. Die medicinische Wirksamkeit der Angelica scheint hauptsächlich auf dem sogenannten Balsam zu beruhen, worüber sie Folgendes angeben: Man erhält ihn durch Extraction der trocknen Wurzel mit Alkohol

und Behandlung des daraus bereiteten Extractes mit Wasser, welches den Extractivstoff auflöst. Dieser Balsam ist syrupsdick und schwarzbraun, riecht stark und angenehm nach Angelica, schmeckt zuerst bitter und hierauf gewürzhaft und brennend. Er wird von concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe aufgelöst, von Kalilauge beim Erwärmen aufgenommen, gibt mit Ammoniak ein nach Angelica stark riechendes Liniment, und löst sich leicht, mit gelber Farbe, in Alkohol, Aether, Terpenthinöl und Mandelöl auf.

*Anthemis Pyrethrum.* Nach John's Analyse enthält die Bertramwurzel ein *flüchtiges*, aber fast geruchloses *Oel*, eine Spur von *Campher*, 1,7 scharfes, *weiches Harz*, 1,17 *bitteres Extract*, 20,0 *Gummi*, 40,0 *Inulin*, 25,0 *Holz* mit etwas in Kali löslicher Substanz, 1,6 Wasser (und Verlust). — Gautier fand in dieser Wurzel; Spuren von *flüchtigem Oel*, 5 weiche fett- oder *harzartige Substanz*, 14 gelben extractartigen *Farbstoff*, 11 *Gummi*, 33 *Inulin*, 35 *Holzfaser* und Spuren von Chlorcalcium. Die Eigenschaft der Bertramwurzel, beim Kauen Speichelfluss zu erregen, gehört dem weichen Harz an, welches sich durch Aether unmittelbar aus der Wurzel ausziehen lässt. Es wird in der Kälte hart, schwimmt auf Wasser, riecht stark und schmeckt scharf und brennend.

Parisel glaubte in dieser Wurzel eine eigenthümliche scharfe Substanz gefunden zu haben, die er mit Alkohol und Aether daraus ausgezogen hatte, und welche er *Pyrethrin* nannte, aber Koene, welcher sie später analysirt hat, gibt an, dass dieses Pyrethrin ein Gemenge von 3 verschiedenen Substanzen sei. Derselbe fand in dieser Wurzel:

| | |
|---|---|
| Braune, harzartige, in kaust. Kali unlösliche Substanz . | 0,95 |
| Dunkelbraunes, scharfes, in Kali lösliches Oel . . . | 1,60 |
| Gelbes, in Kali lösliches Oel . . . . . . . . . . | 0,35 |
| Gummi . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 9,40 |
| Inulin . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 57,70 |
| Schwefelsaures und pflanzensaures Kali, nebst Chlorkalium, phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde, Thonerde, Eisenoxyd, Manganoxyd und Kieselsäure . . . . . . . . . . . . . . . . . | 7,60 |
| Pflanzenfaser . . . . . . . . . . . . . . . | 19,80 |
| Spuren von Gerbsäure (und Verlust) . . . . . . . | 2,60 |

Die beiden Oele und das Harz machen zusammen das aus, was Parisel Pyrethrin nannte. Der eigentlich scharfe Stoff der Wurzel liegt in der braunen, harzähnlichen und in Kali unlöslichen Substanz, die im Wasser unlöslich, in Aether und starkem Alkohol aber auflöslich ist.

*Aristolochia Serpentaria.* Bucholz fand in dieser Wurzel: *flüchtiges Oel* 0,5, grüngelbes, *weiches Harz* 2,85, *Extractivstoff* 1,70, *gummiartigen Extractivstoff* (Seifenstoff) 18,10, *Holzfaser* 62,4, *Wasser* 14,5. — Chevallier fand, bei Untersuchung dieser Wurzel, in von ihm nicht bestimmten relativen Quantitäten: *flüchtiges Oel*, *hartes Harz*, gelbes *scharfes Extract*, *Gummi*, *Stärke*, *Pflanzeneiweiss*, *Aepfelsäure* und *Phosphorsäure*, zum Theil mit Kali und Kalk gesättigt, und *Holzsubstanz*. Die medicinischen Wirkungen der Wurzel leitet er von dem scharfen gelben Extract her, welches er dadurch abschied, dass das Decoct der Wurzel filtrirt, mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und mit Alkohol gekocht wurde, der einen grossen Theil des Gefällten auszog. Nach dem Abdampfen dieser Auflösung und Behandlung des Rückstandes mit Wasser, blieb Harz ungelöst zurück, und die Auflösung in Wasser enthielt den wirksamen Bestandtheil. Diese Auflösung ist goldgelb, schmeckt äusserst bitter und bewirkt ein reizendes Gefühl im Schlunde. Die Alkalien färben sie braun; von Salzen von Quecksilber, Silber, Kupfer und Eisen wird sie nicht gefällt, eben so wenig von Bleizucker, dagegen aber nach einer Weile von Bleiessig. Wird der aus dem Decocte mit Bleizucker erhaltene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so erhält man nur eine gummiartige Substanz aufgelöst, und es bleibt der scharfe Stoff mit dem Schwefelblei ungelöst.

*Arnica montana.* Die Wurzel der Wolverley ist von Pfaff untersucht worden, der darin fand: *flüchtiges Oel* 1,5, ein *scharfes Harz* 6,0, einen *Extractivstoff*, ähnlich dem Gerbstoff, der die Eisensalze grün färbt, 32,0, *Gummi* 9,0, *Holzfaser* 51,2. — Das Harz scheint der wirksame Bestandtheil der Wurzel zu sein; es wird von Alkohol mit grünbrauner Farbe aufgelöst und hat einen etwas bitteren und scharfen, zusammenziehenden Geschmack.

*Arum maculatum.* Die Aronswurzel enthält nach den Versuchen von Bucholz: *fettes Oel* 0,6, *zuckerhaltiges Extract* 4,4, *Gummi* 5,6, *Pflanzenschleim* 18,0, *Stärke* mit etwas Feuchtigkeit 71,4. — Diese Untersuchung ist eigentlich mit der trocknen Wurzel angestellt worden. So wie sie im Frühjahr frisch aus der Erde genommen wird, enthält sie einen scharf schmeckenden Milchsaft, d. h. eine Auflösung von Gummiharz, der auf der Haut Entzündung erregt; der darin enthaltene scharfe Stoff ist aber sehr flüchtig oder leicht zerstörbar. Man schreibt desshalb vor, die Wurzel in verschlossenen Gefässen aufzubewahren.

*Asarum europaeum.* Die Haselwurzel ist von Lassaigne und Feneulle untersucht worden. Sie fanden darin: *Asarin*, das ich schon Bd. VI. pag. 654 beschrieben habe, ein scharfes, *fettes Oel*, ein *brechenerregendes Extract*. *Gummi*, *Extractabsatz*, *Stärke*, *Holzfaser*, nebst *Salzen* von Citronensäure, Aepfelsäure und Essigsäure mit Kali, Kalk und Ammoniak. Als ein Decoct der Haselwurzel mit Bleizucker vermischt wurde, so fiel citronensaures und äpfelsaures Blei nieder, und als das überschüssig zugesetzte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die Flüssigkeit bis zur Extractdicke abgedampft worden war, schlug Alkohol ein Gummi daraus nieder und nahm eine Substanz auf, die nach Abdampfung des Alkohols zurückblieb. Sie war gelbbraun, von bitterem, ekelhaften Geschmack, in Wasser leichtlöslich, woraus sie durch Bleiessig und Galläpfelaufguss gefällt wurde. Eingenommen, machte sie Ekel und Neigung zum Erbrechen.

Später ist diese Wurzel von Graeger analysirt worden, welcher in 100 Theilen der frischen Wurzel fand:

| | |
|---|---|
| Stärke | 2,048 |
| Pflanzenschleim | 0,974 |
| Pflanzeneiweiss | 0,036 |
| Extractivstoff | 3,972 |
| Gerbsäure | 1,072 |
| Asarin | 1,172 |
| Flüchtiges, durch Asarin verunreinigtes Oel | 0,630 |
| Harz | 0,156 |
| Citronensäure | 0,316 |

| | |
|---|---|
| Citronensaures Kali | 0,942 |
| Citronensaure Kalkerde | 1,502 |
| Citronensaure Talkerde | 0,118 |
| Chlorkalium | 0,117 |
| Schwefelsaures Kali | 1,090 |
| Phosphorsaure Salze | 0,254 |
| Pflanzenfaser | 12,800 |
| Wasser | 74,600 |
| | 101,809 |

Das flüchtige Oel, welches viel Asarin zurückhält, besitzt eine gelbliche Farbe, viel Consistenz, einen scharfen brennenden Geschmack, einen durchdringenden, gewürzhaften Geruch, und schwimmt auf Wasser, worin es etwas löslich ist. Von Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen wird es leicht aufgelöst.

*Asclepias Vincetoxicum.* Nach Feneulle ist in dieser Wurzel enthalten: ein *eigner, brechenerregender*, vom Emetin verschiedener *Stoff*, ein *Harz*, ein fettes, *wachsartiges Oel, Gummi, Stärke* oder vielleicht Inulin, Spuren von einem *flüchtigen Oel, Gallertsäure, Holzfaser* und *Salze* von Kalk und Kali mit Aepfelsäure, nebst oxalsaurem Kalk. Zur Abscheidung des emetischen Stoffes bereitet man ein Decoct von der Wurzel, fällt mit Bleizucker, filtrirt den Niederschlag ab, nimmt das überschüssig zugesetzte Blei im Decoct durch Schwefelwasserstoff weg, dampft zum Extract ab, aus dem Alkohol Gummi niederschlägt und den emetischen Stoff nebst Harz aufnimmt, welches in sofern von gewöhnlichen Harzen abweicht, als es sich in Menge in Wasser auflöst, wenn es mit den übrigen Bestandtheilen der Wurzel gemengt ist. Aus der abgedampften Alkohol-Auflösung zieht Wasser den emetischen Stoff aus. Durch wiederholtes Abdampfen und Wiederauflösen befreit man ihn vom Harz. Dieser emetische Stoff ist blassgelb, wird in der Luft feucht, ist in allen Verhältnissen in Wasser, Alkohol und alkoholhaltigem Aether löslich, besitzt keine basischen Eigenschaften, enthält keinen Stickstoff, und erregt, in einer Gabe von 3 Gran, Erbrechen. Seine Auflösung in Wasser wird nicht von Bleizucker, aber von Bleiessig, Quecksilbersublimat und, nach einer Weile, auch von Galläpfelinfusion gefällt.

*Aspidium Filix mas.* In der Farrenkrautwurzel fand Morin: ein flüchtiges Oel in sehr geringer Menge, ein fettes Oel, nicht krystallisirbaren aber gährungsfähigen Zucker, Stärke, Gerbsäure, Gallertsäure, Aepfelsäure und Galläpfelsäure, verbunden mit Kalk und Kali, phosphorsauren Kalk und Holzfaser, deren Asche Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd hinterliess.

v. Gebhardt fand in zwei Unzen der Wurzel:

| | Drachmen. | Gran. |
|---|---|---|
| Fettes Oel . . . . . . . . | — | 36 |
| Harz, weich durch Oel . . | — | 40 |
| Zuckerhaltiges Extract . . | 3 | 33 |
| Gerbsäure . . . . . . . . | 1 | 5 |
| Gewöhnlichen Extractivstoff . | — | 22 |
| Pflanzeneiweiss . . . . . . | — | 50 |
| Stärke . . . . . . . . . | 1 | 28 |
| Pflanzenfaser . . . . . . . | 7 | 24 |
| Asche . . . . . . . . . | — | 18 |

Von der Asche waren nur 1½ Gran in Wasser löslich, und diese bestanden aus Chlorkalium, schwefelsaurem und pflanzensaurem Kali.

Nach Wackenroder enthalten 100 Theile getrocknete Wurzeln:

| | |
|---|---|
| Grünbraunes Stearin . . . . . . . . . . . . . . | 3,88 |
| Blassgrünes Olein mit Spuren von flüchtigem Oel . | 2,22 |
| Harz, von scharfem, adstringirenden Geschmack . . | 6,22 |
| Gerbsäure, mit ein wenig Zucker u. Aepfelsäure . . | 31,53 |
| Stärke, identisch mit der im isländischen Moos . . | 11,11 |
| Pflanzenfaser . . . . . . . . . . . . . . . . . | 45,00 |
| | 99,96 |

Die Pflanzenfaser lieferte 2,53 Procent Asche, welche in 100 Theilen 13,15 löslicher, hauptsächlich aus schwefelsaurem Kali mit wenig kohlensaurem Kali und Chlorkalium bestehender Theile enthielt. Der unlösliche Theil war grösstentheils phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde. Die Wurzel selbst lieferte 3,02 Procent Asche, welche in 100 Theilen enthielt: 35,41 kohlensaures und schwefelsaures Kali mit Chlorkalium, und 64,59 kohlensaure und phosphorsaure Kalkerde, mit geringer Einmengung anderer Erden.

Die medicinische Wirksamkeit der Farrenkrautwurzel kommt dem fetten Oele zu, dessen Eigenschaft, den Bandwurm abzutreiben, spätere Erfahrungen vollkommen bestätigt zu haben scheinen. Dieses Oel erhält man auf die Art, dass man die zerstossene Wurzel so lange mit Aether digerirt, als dieser noch etwas aufnimmt, worauf man den grössten Theil des Aethers abdestillirt, und das zuletzt Uebrigbleibende dann in einnm offenen Gefässe eindampft; es bleibt dann ein gelbbraunes Oel von ekelhaftem Geruch und sehr unangenehmen Geschmack zurück. Es sinkt in Wasser unter, gibt bei der Destillation mit Wasser etwas flüchtiges Oel, es röthet das Lackmuspapier und setzt in der Ruhe Stearin ab. Es löst sich theilweise in Alkohol auf, aus dem beim Abdampfen Stearin anschiesst, und zuletzt bleibt Elain, vielleicht mit einer gewissen Menge Oelsäure vermischt, zurück. Das vom Alkohol nicht aufgelöste fette Oel ist braun, und hat vorzüglich den Geruch der Wurzel. Durch die leicht zu bewerkstelligende Saponification der fetten Oele bekommt man Margarinsäure, Oelsäure und etwas Essigsäure, aber keine solche flüchtige Säure, wie aus dem Crotonöl oder dem Oel der weissen Nieswurzel.

Nach Zeller liefert 1 Pfund guter Wurzeln durch Behandlung mit Aether 13, höchstens 14 Drachmen, oder 10 bis 11½ Procent Oel. Wird die Wurzel erst mit Wasser und dann mit Aether behandelt, so erhält man nur 11 Drachmen Oel. In der Flüssigkeit ist dann das übrige Oel enthalten, aus der ein Theil desselben, von ½ bis 1 Drachme, erhalten werden kann, wenn die Flüssigkeit mit einer Lösung von Bleizucker gefällt, und der Niederschlag nach dem Trocknen mit Aether behandelt wird, durch welchen ein dünnflüssiges, schön grünes Oel ausgezogen wird.

*Berberis vulgaris* Die Berberitzenwurzel enthält einen gelben Farbstoff, der bisweilen beim Saffianfärben angewendet wird. Diese Wurzel ist von Brandes analysirt worden, der darin folgende Bestandtheile fand: einen *braunen*, durch Bleizucker ausfällbaren *Farbstoff* 2,55, einen schön *gelben*, dadurch nicht fällbaren *Farbstoff* 6,62, *Gummi*, mit Spuren von einem Kalksalz, 0,35, *Stärke*, mit phosphorsaurer und pflanzensaurer Kalkerde 0,2, *phosphorsaure* und *pflanzensaure*

*Kalkerde* 0,2, *fettes Oel* 0,4, *Blattgrün* 0,025, *weiches Harz* 0,55, *Holzfaser* 55,4, *Wasser* 35 (Ueberschuss 1,3).

Die Berberitzenwurzel ist auch von Buchner und Herberger analysirt worden; sie fanden darin:

| | Rinde und Holztheile: | | Oberhaut: |
|---|---|---|---|
| Wachs | 0,4 | — | 1,6 |
| Fett | 0,6 | — | 1,0 |
| Chlorophyll | — | — | 1,0 |
| Harz | 20,4 | — | 7,6 |
| Berberin | 17,6 | — | — |
| Braune färbende Materie | — | — | 13,8 |
| Gummi | 1,4 | — | 5,0 |
| Stärke | Spuren | — | 1,8 |
| Aepfelsaure und phosphorsaure Salze | 3,4 | — | 1,2 |
| Holzfaser | 31,2 | — | 41,4 |
| Asche | 2,6 | — | 2,2 |
| Feuchtigkeit und Oel | 22,0 | — | 2,5 |

Das Berberin ist bereits S. 166 unter den Farbstoffen beschrieben worden.

*Beta altissima.* Die Runkelrübe ist, ungeachtet ihrer Anwendung zur Zuckergewinnung, ihren Bestandtheilen nach nicht so genau untersucht, wie viele andere, weniger merkwürdige Wurzeln; wenigstens sind die relativen Proportionen ihrer Bestandtheile nicht bekannt. Nach dem summarischen Resultat einer von Payen angegebenen Untersuchung enthält diese Wurzel folgende, in der Ordnung ihrer Mengen aufgeführte Bestandtheile: Wasser, Zucker, grösstentheils krystallisirbar und wenig Syrup, Pflanzeneiweiss, das beim Aufkochen des ausgepressten Saftes gerinnt, Gallertsäure, Faserstoff, eine in Alkohol auflösliche, stickstoffhaltige Substanz, einen in der Luft sich dunkelbraun färbenden Extractivstoff, einen rothen und einen gelben Farbstoff, einen aromatischen Stoff, fettes Oel, saure äpfelsaure Salze von Kali, Ammoniak, Kalk und Eisen, Chlorkalium, salpetersaures Kali und salpetersaures Ammoniak, deren Menge bei stark gedüngter Ackererde grösser wird, und endlich oxalsaure und phosphorsaure Kalkerde. Der Zuckergehalt im Runkelrübensaft ist bei verschiedenen, auf demselben Lande gewachsenen Wurzeln ungleich; Payen fand zwischen 5 und 9 Pro-

cent vom Gewicht des Saftes. Pelouze fand 10 Procent, und Hermann zwischen 9 und 12 Procent. Diese Menge von Zucker wurde aber nicht durch Auskrystallisirung bestimmt, sondern aus der Menge von Alkohol, welche durch Gährung und Destillation des Runkelrübensafts erhalten wurde, oder aus der bei der Gährung entwickelten Menge von Kohlensäure, oder, noch besser, aus den bestimmten Mengen beider berechnet. Für die Berechnung des Gehalts an Zucker wurde die Annahme zu Grunde gelegt, dass aus 2 Atomen wasserfreiem Alkohol und 4 Atomen Kohlensäure 1 Atom Zucker entsteht. Man hat später wohl angegeben, dass die Gewinnungs-Methoden des Zuckers im Grossen so vervollkommnet wären, dass man 9 bis 12 Procent Zucker aus den Runkelrüben erhalte; aber diese Angaben bedürfen noch einer sicheren Bestätigung. In dem ausgegohrenen Saft der weissen Rüben trifft man gewöhnlich eine kleine Portion Mannazucker an. Pelouze betrachtet diesen Zucker als ein Produkt der Gährung und zwar aus dem Grunde, weil, wenn man den durch Einkochen des nicht gegohrenen Saftes erhaltenen Rückstand mit wenig concentrirtem Alkohol behandelt, sich aus diesem beim Abkühlen kein Mannazucker absetze. Inzwischen ist dies kein entscheidender Beweis, weil die Löslichkeit organischer Körper in der Flüssigkeit sehr oft durch die Gegenwart fremder Körper verändert wird. Pelouze fand, dass die Runkelrüben keinen sogenannten Schleimzucker oder syrupartigen Zucker enthalten, sondern er war alle krystallisirbar. Dies gilt jedoch hauptsächlich für die frischen Runkelrüben. Sind sie bis in den April oder März aufbewahrt gewesen, so ist es eine gewöhnliche Erfahrung, dass man daraus sehr viel nicht krystallisirbaren, syrupartigen Zucker erhält. Pelouze fand, dass der ausgelaugte und stark ausgepresste Rückstand der Runkelrüben 2½ Procent vom Gewicht der frischen Wurzeln beträgt. Die Asche besteht aus Kieselerde, Thonerde, Kali, Kalkerde, Eisenoxyd, Manganoxyd, nebst Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kohlensäure und ein wenig Chlornatrium. Der Zuckergehalt ist nicht gleich, die auf demselben Lande gewachsenen Wurzeln enthalten ungleiche Mengen; die kleinen enthalten mehr als die sehr grossen, jedoch nicht so viel, dass er ihr geringeres Gewicht aufwöge. Die Runkelrüben mit rosenro-

ther Schale sind zuckerreicher, als die mit ungefärbter Schale. Aus dem specifischen Gewicht des Safts kann kein sicherer Schluss in Betreff des Gehalts an Zucker gemacht werden, indem nicht selten ein specifisch schwererer Saft weniger zuckerreich ist, als ein specifisch leichterer. Der Gehalt an Salpeter ist in den Runkelrüben oft so gross, dass er die Bereitung eines davon freien und reinschmeckenden Zuckers gänzlich verhindert. Dabit gab an, dass er insbesondere in den Runkelrüben enthalten sei, welche im Herbst lange in der Erde stehen gelassen werden. Spätere Erfahrung hat gezeigt, dass der Salpeter stets darin angetroffen wird, wenn die Rüben in, besonders mit animalischem Dünger, frisch gedüngtem Lande gewachsen sind.

*Beta vulgaris.* Die rothen Rüben enthalten dieselben Bestandtheile, wie die vorige, daneben aber noch einen blassrothen Farbstoff, der von Alkalien gelb und von Säuren höher roth wird. Bei der zu Salat angewendeten hochrothen Rübe ist die Farbe durch Essig, in den die Rübe gelegt wird, hervorgerufen.

*Brassica Rapa.* Die Rüben und der Kohlrabi, so allgemein als Speise der Menschen und als Vieh-Futter gepflanzt und gebraucht, sind noch nicht hinsichtlich ihrer Zusammensetzung untersucht. Ihr Saft hat mit dem Runkelrübensaft grosse Aehnlichkeit; beim Aufkochen gerinnt er stark und setzt Pflanzeneiweiss ab; frisch ausgepresst ist er farblos, wird aber beim Abdampfen braun und hinterlässt einen Syrup, aus dem nach und nach Zucker in Krystallkörnern anschiesst, von dem sich, nach Drappier's Versuchen, bis zu 9 Procent vom Gewicht der Rüben erhalten lassen.

*Bryonia alba.* Die Zaunrübe hat eine mit den vorhergehenden in vielen Stücken ähnliche Zusammensetzung, sie enthält aber viel weniger Zucker, und statt dessen einen eigenen, bitteren, ziemlich giftigen Stoff, der *Bryonin* genannt, und zuerst von Vauquelin und hernach von Brandes und Firnhaber, sowie von Dulong D'Astafort, beschrieben worden ist. Nach Brandes und Firnhaber besteht die Zaunrübe aus: *Bryonin*, verunreinigt mit etwas Zucker, 1,9, *Harz*, vermischt mit etwas Wachs, 2,1, *weichem Harz* 1,3, *Schleimzucker* 10,0, *Gummi* 14,9, *Stärke* 2,0, *Gallertsäure* 2,5, *stärkeartiger Faser* 1,0, *coagulirtem*

*Pflanzeneiweiss* 6,2, *Pflanzenschleim* 0,27, *Extractivstoff* 1,7, *phosphorsaurer Talkerde* und *Thonerde* 0,5, *äpfelsaurer Talkerde* 1,0, *Faserstoff* 15,25, *Wasser* 20. — Nach ihrer Angabe wird das Bryonin auf folgende Art ausgezogen: Man presst die zerriebene Zaunrübe aus, kocht den filtrirten Saft, filtrirt und fällt ihn mit Bleiessig, wäscht den Niederschlag aus, zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff, trocknet die dabei erhaltene Auflösung ein und zieht daraus das Bryonin mit wasserfreiem Alkohol aus. Dulong's Methode ist folgende: Aus dem mit etwas Wasser vermischten Saft der Wurzel lässt man die Stärke sich absetzen, die man abscheidet und mit etwas Wasser auswäscht; darauf wird die durchgelaufene Flüssigkeit aufgekocht, wobei sie das Pflanzeneiweiss absetzt, dann filtrirt und zum Extract abgedampft. Dieses Extract wird mit warmem Alkohol behandelt, so lange, als dieser noch etwas auflöst, worauf man die Auflösung abdestillirt und den Rückstand mit Wasser behandelt, das etwas Harz ungelöst lässt. Nach dem Abdampfen der Flüssigkeit bei gelinder Wärme bleibt das Bryonin zurück. Es ist nun eine gelbbraune extractähnliche Substanz von äusserst bitterem Geschmack, auflöslich in Wasser und Alkohol, leichter aber in einem wässrigen, als in concentrirtem, und unlöslich in Aether. Es enthält Stickstoff und gibt bei der Destillation Ammoniak; es besitzt weder basische noch saure Eigenschaften und kann nicht krystallisirt erhalten werden. Chlor ist ohne Wirkung darauf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit einer anfangs blauen, hernach grünen Farbe aufgelöst, die so dunkel ist, dass sie nur in dünnen Schichten sichtbar ist. Von Salpetersäure wird es zu einer gelbbraunen, nach ½ Stunde gelb werdenden Flüssigkeit aufgelöst, aus der Wasser eine hellgelbe Substanz niederschlägt. Gelinde erhitzt, entwickelt sie Stickstoffoxydgas, und nach dem Abdampfen der Säure bleibt ein gelbes Harz zurück. Auch Salzsäure löst es nicht ohne Veränderung zu einer braunen Flüssigkeit auf, aus der Wasser röthliche Flocken niederschlägt. Kaustische Alkalien lösen es ohne Veränderung auf. Seine Auflösung in Wasser wird nicht von Bleizucker, salpetersaurem Bleioxyd, Zinnchlorür, Brechweinstein oder von Zink-, Eisen- oder Kupfersalzen gefällt; sie wird aber gefällt von salpetersaurem Silberoxyd mit weisser, von

Goldchlorid mit gelber Farbe und sehr stark von salpetersaurem Quecksilberoxydul und basisch essigsaurem Bleioxyd; eben so, mit graulicher Farbe, von Galläpfelinfusion, welcher Niederschlag in Wasser sehr schwer löslich, in Alkohol aber leichter löslich ist.

*Cephaëlis Ipecacuanha.* Diese wichtige Wurzel wird von mehreren Pflanzen erhalten; die officinelle kommt jedoch von der obigen Species. Eine andere Art kommt von *Psychotria emetica.* Diese Wurzeln sind von Pelletier untersucht worden, der ihre Zusammensetzung einigermassen analog fand. Die schwarze gestreifte Ipecacuanha enthält: Fett 12, Emetin 9, Spur von Galläpfelsäure, sehr viel Stärke und Gummi, und Holzfaser. Die Wurzel von Callicoca Ipecacuanha hat zwei Varietäten. *a)* In der Rinde der braunen, geringelten Brechwurzel fand er: *Talg* und ein *flüchtiges Oel*, vom Geruch und Geschmack der Wurzel, 2, *Wachs* 6, *Emetin* 16, *Gummi* 10, *Stärke* 42, *Holzfaser* 20, Spuren von *einer Säure*, wahrscheinlich Galläpfelsäure (Verlust 4). Der holzige Theil der Wurzel enthielt: Spuren von *Talg* und *flüchtigem Oel*, *Emetin* 1,15, *Extractivstoff*, ganz ohne emetische Eigenschaft, 2,45, *Gummi* 5, *Stärke* 20, *Holzfaser* 66,6 (Verlust 4,8). *b)* Die rothgraue Varietät, die ganze Wurzel, enthielt: *Talg* und *flüchtiges Oel* 2, *Emetin* 14, *Gummi* 16, *Stärke* 18, *Holzfaser* 48, *Spur von Galläpfelsäure* und einer anderen Säure (Verlust 2). Eine, vermuthlich von Viola Ipecacuanha *) kommende Brechwurzel von Isle de France, von einer unbekannten Pflanze, enthielt: *Emetin* 5, *Gummi* 35, *Holzfaser* 57, eine *stickstoffhaltige*, in Wasser lösliche *Substanz* 1 (Verlust 2).

*Chiococca racemosa.* Die Wurzel dieser Pflanze kommt im Handel unter dem Namen *Radix caïncae* vor und enthält den elektronegativen Körper, welchen wir im Bd. VI. p. 260 unter dem Namen *Caïncasäure* kennen gelernt haben. Die Wurzel ist zuerst von Heyland analysirt worden, welcher darin Benzoësäure gefunden zu haben glaubte, die aber vermuthlich nichts anders gewesen ist, als Caïncasäure. Sein Resultat ist folgendes:

*) Nach Versuchen von Boullay enthalten die Wurzeln von mehreren Species von Viola, eine dem Emetin ähnliche eigene Salzbasis, die er Violin nannte. (Vergl. Bd. VI. pag. 367.)

| | Procente. |
|---|---|
| Extractivsoff, mit Benzoësäure, unlöslich in kaltem Wasser . . . . . . . . . . . . . . . . | 24 |
| Extractivstoff, löslich in kaltem Wasser . . . . . | 2 |
| Extractivstoff, bitter, schwach adstringirend . . . . | 19 |
| Zähe, braungelbe, widrig, süsslich schmeckende Substanz . . . . . . . . . . . . . . . . | 36 |
| Balsamisch-aromatische, bittere, Lackmuss röthende Substanz . . . . . . . . . . . . . . . . | 6 |
| Vanilleähnlich riechendes Harz . . . . . . . . | 1 |
| Gelbes Harz, löslich in warmer verdünnter Schwefelsäure . . . . . . . . . . . . . . . . | 3 |
| Dunkelbraunes Harz . . . . . . . . . . . . | 4 |
| | 95 |

François, Pelletier und Caventou, welche diese Wurzel hierauf untersuchten, fanden darin, ohne jedoch die Mengen davon anzugeben: *Caïncasäure*, theils frei, theils mit Kalkerde verbunden; ein grünes, in Aether lösliches, widrig riechendes *Fett;* ein in Alkohol von 0,833 und in Wasser lösliches, durch Bleiessig fällbares *Extract;* ein ähnliches, durch dieses Reagens *nicht fällbares Extract.* Nees v. Esenbeck d. J. fand darin einen eigenthümlichen gelben, scharfen Extractivstoff, welcher in Wasser, Alkohol und Aether löslich ist; ein scharfes, aromatisches, weiches Harz; ein klebriges, dem Vogelleim ähnliches, in Aether lösliches, in Alkohol aber, selbst in der Siedhitze, wenig lösliches Harz; Gallussäure und eisengrünende Gerbsäure; Gerbsäureabsatz, Stärke und Gummi. Brandes und v. Santen fanden darin eine eigenthümliche, Erbrechen erregende Substanz, die wahrscheinlich nichts anderes ist, als Caïncasäure.

*Cichorium Intybus.* Die Cichorienwurzel, die getrocknet und, wie die Kaffeebohnen, gebrannt, allgemein als ein Surrogat für Kaffee gebraucht wird, ist nur ganz flüchtig von Juch untersucht worden, der darin 0,25 eines bitteren Extracts, mit Spuren von Zucker und einem Ammoniaksalz, nebst 0,03 Harz fand; das Uebrige war Holzfaser.

*Cochlearia armoracia.* Der Meerrettig verdankt seinen eigenthümlich scharfen Geschmack und Geruch dem schon beschriebenen flüchtigen Oele. Einhof, von dem er analysirt wurde, fand, dass 4 Pfund frischer Meerrettig geben: 3

Pfund und 4 Loth Wasser, 20 Gran flüchtiges Oel, $31\frac{1}{2}$ Gr. Pflanzeneiweiss, 3 Loth 20 Gran Stärke, 3 Loth 2 Gran Gummi und Zucker, $6\frac{2}{3}$ Gran bitteres Harz, 1 Quentchen $41\frac{2}{3}$ Gran essigsauren Kalk, schwefelsauren Kalk und freie Essigsäure, und 16 Loth Faserstoff.

*Colchicum autumnale.* Die Wurzel der Herbstzeitlose, in neuerer Zeit durch das *vinum colchici* medicinisch merkwürdig geworden, das man für ein specifisches Mittel gegen Gichtanfälle hält, und von dem man glaubt, er sei die *Eau medicinale d'Husson* gewesen, ist von Pelletier und Caventou analysirt worden, nach welchen sie enthält: ein eigenes Fett, das bei der Saponification, ausser den fetten Säuren, eine flüchtige, der Sabadillsäure analoge Säure bildete, Gummi, sehr viel Inulin, verunreinigt durch Stärke, gelben Extractivstoff, saures galläpfelsaures Colchicin und Holzfaser. Diese Wurzel gab nur eine sehr geringe Spur von Asche. Eine ältere Analyse von Stoltze, angestellt, ehe noch Pflanzenbasen bekannt waren, verdient hier ebenfalls angeführt zu werden. Sie ist mit 16 Unzen von den Wurzeln und, zur Vergleichung des verschiedenen Gehalts derselben, mit solchen angestellt worden, welche im Frühjahr und im Herbst gesammelt waren.

| | Im Mai gesammelt. | | | Im September gesammelt. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Unz. | Drch. | Gr. | Unz. | Drch. | Gr. |
| Stärke . . . . . . . . . . . . . | 1 | 1 | 33 | 1 | 4 | 57 |
| Krystallisirter Zucker . . . . | — | — | 31 | — | — | 9 |
| Süsslicher, etwas bitterer Extractivstoff . . . . . . . . . . . | — | 7 | 34 | — | — | — |
| Schleimzucker . . . . . . . | — | — | — | — | 3 | $28\frac{1}{2}$ |
| Bitteres Extract . . . . . . . | — | — | — | — | 2 | 47 |
| Extractabsatz . . . . . . . . | — | 1 | 40 | — | — | 40 |
| Weiches, mit Fett vermischtes Harz . . . . . . . . . . . | — | — | 3 | — | — | $4\frac{1}{2}$ |
| Mit Kali ausgezogener Extractivstoff . . . . . . . . . . . | — | — | 47 | — | — | $39\frac{1}{2}$ |
| Tragantähnlicher Pflanzenschleim (Pectin?) . . . . . . . . . . | — | 1 | 2 | — | 2 | 7 |
| Pflanzenfaser . . . . . . . . . | | 2 | 58 | | 2 | 4 |
| Wasser . . . . . . . . . . . . | 12 | 7 | 44 | 12 | 6 | 48 |
| Verlust . . . . . . . . . . . . | — | — | 8 | — | — | $15\frac{1}{2}$ |

*Columbo.* Die Abkunft dieser in der Heilkunde häufig und längst gebrauchten Wurzel ist noch nicht bekannt; man glaubt, dass sie von einer Species von Menispermum (*M. palmatum* Lamb.) herstamme. Ihre Zusammensetzung ist von Planche untersucht worden, nach welchem sie enthält: ⅓ ihres Gewichts Stärke, eine in Wasser lösliche, stickstoffhaltige Materie in ziemlicher Menge, die bald zu verderben anfängt, und die Ursache der leichten Verderbniss einer Infusion dieser Wurzel ist, einen gelben, bitteren, in Wasser und Alkohol löslichen Stoff, nicht fällbar durch Metallsalze, dem Planche hauptsächlich die medicinische Kraft der Wurzel zuschreibt. Sie gibt ⅓ ihres Gewichts unlösliche Holzfaser, und enthält ausserdem Kalk- und Kalisalze mit Aepfelsäure und Schwefelsäure, phosphorsauren Kalk und Eisenoxyd. Auch fand er darin eine Spur von flüchtigem Oel. Nach Anderen fehlt dasselbe in dieser Wurzel gänzlich. Nach der Analyse von Buchner enthält die lufttrockene Wurzel:

| | Procente. |
|---|---|
| Bittere, mit einem gelben harzartigen Farbstoff verbundene Substanz | 12,2 |
| Reinerer, harzartiger Farbstoff | 5,0 |
| Wachs | 0,2 |
| Gummi | 4,7 |
| Stärke | 25,0 |
| Pectin | 17,4 |
| Pflanzenfaser | 12,6 |
| Wasser, Salze und Verlust | 12,9 |
| | 100,0 |

Wittstock hat in dieser Wurzel eine eigenthümliche krystallinische Substanz gefunden, die er *Columbin* nennt. Um sie zu erhalten, erschöpft man die Wurzel mit Aether, und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, wobei das Columbin anschiesst. Auf diese Weise erhält man nur sehr wenig. Zur Gewinnung grösserer Mengen behandelt man die Wurzel mit der 2 oder 3fachen Menge Alkohols von 0,835, destillirt von der Lösung ¾ ab, und überlässt den Rückstand einige Tage hindurch der Ruhe. Dabei setzen sich Krystalle ab, die man auf ein feines Sieb sammelt, um die anhängende Flüssigkeit davon abtropfen zu lassen.

Dann spühlt man sie mit Wasser ab, löst sie in Alkohol, behandelt die Lösung mit Thierkohle, filtrirt und lässt verdunsten, wobei das Columbin in reinen Krystallen anschiesst. Die Mutterlauge, welche noch eine grössere Menge von dieser Substanz enthält, vermischt man mit gröblichem Glaspulver und verdunstet sie damit zur Trockne; gegen das Ende der Verdunstung muss man das Gemenge beständig umrühren. Der Rückstand, durch das Glas pulverförmig vertheilt, wird mit Aether erschöpft, welcher Wachs, Fett und Columbin daraus auflöst. Der Aether wird abdestillirt, und der Rückstand mit kochender Essigsäure ausgezogen; aus dieser Lösung krystallisirt dann beim Verdunsten das Columbin. 8 Unzen Columbowurzeln liefern nur 60 Gran Columbin. Das Columbin krystallisirt, nach Gustav Rose, in verticalen rhombischen Prismen, deren Enden durch ein horizontales Prisma begränzt sind, das den längeren Diagonalen des rechtwinkligen Querschnitts des verticalen Prisma's parallel geht. Es ist geruchlos, schmeckt aber sehr bitter, schmilzt in der Wärme wie Wachs, und liefert bei der trocknen Destillation kein Ammoniak. Es besitzt weder saure noch basische Eigenschaften. Wasser, Alkohol und Aether lösen es bei gewöhnlicher Temperatur sehr wenig, jedoch so viel, dass sie einen bitteren Geschmack davon annehmen. Kochender Alkohol von 0,835 löst $1/40$ bis $1/30$ seines Gewichts auf. In flüchtigen Oelen löst sich das Columbin ebenfalls nur in kleiner Menge auf. Schwefelsäure löst es mit anfangs gelber und dann rother Farbe auf; und Wasser fällt aus dieser Lösung das Columbin mit hell rostgelber Farbe. Salpetersäure von 1,25 löst es unter Beihülfe von Wärme ohne Zersetzung auf, und Wasser scheidet es aus dieser Lösung theilweise wieder aus. Kochende Essigsäure von 1,04 ist das beste Lösungsmittel für Columbin, und dieses setzt sich daraus in sehr regelmässigen Krystallen wieder ab. Chlorwasserstoffsäure übt nur eine schwache Wirkung darauf aus. Von kaustischen Alkalien wird es ohne Veränderung aufgelöst, und Säuren fällen es aus diesen Lösungen wieder aus. — Liebig hat das Columbin analysirt und zusammengesetzt gefunden aus 66,36 Kohlenstoff, 6,17 Wasserstoff und 27,47 Sauerstoff, welche Zusammensetzung keiner einfachen Formel entspricht.

Die Columbowurzel wird nicht selten mit einer andern, ihr im Ansehen sehr ähnlichen Wurzel verfälscht. Dieser Betrug wird aber leicht dadurch entdeckt, dass die Infusion der ächten Wurzel mit Alkohol nicht durch Bleizuckerlösung gefällt wird, während die der falschen Wurzel unter gleichen Umständen einen käsigen braunen Niederschlag gibt.

*Convolvulus Jalappa.* Nach der Analyse von Cadet de Gassicourt, enthält die Jalappenwurzel: 10,0 Harz (wovon 3,0 von Aether ausgezogen wurden, der nach dem Abdampfen ein weiches Harz hinterliess), 2,5 Stärke, 2,5 Pflanzeneiweiss, 44,0 in Wasser lösliches, gummiartiges Extract, 29,0 Holzfaser, 0,8 phosphorsauren Kalk, 1,6 Chlorkalium, 0,6 Salze von einer Pflanzensäure mit Kali, Kalk und Eisen, nebst Gyps, 2,4 Wasser (6,6 Verlust). Indessen kann man die Zusammensetzung dieser Wurzel noch nicht für gekannt ansehen, da 44 Procent ihres Gewichts, unter dem Namen von gummiartigem Extract, als eine einzige Substanz zusammen begriffen sind. Das Decoct dieser Wurzel wird von Galläpfelinfusion stark gefällt und gibt, nach einer Weile, mit Eisenvitriol einen braungelben Niederschlag. Von Bleizucker wird sie stark gefällt, weniger stark von Zinnchlorür.

Nach Gerber enthält die Wurzel des Handels: 7,8 *Hartharz*, 3,2 *Weichharz*, 17,9 gelinde *kratzenden Extractivstoff*, 14,5 *gummigen Extractivstoff*, 8,2 *färbende Materie*, die unter dem Einfluss von kohlensauren Alkalien eine schön rothe Farbe annimmt, 1,9 unkrystallisirbaren *Zucker*, 15,6 mit einigen Salzen vermischtes *Gummi*, 3,2 *Pflanzenschleim*, 3,9 *Pflanzeneiweiss* (wovon 2,7 löslich und 1,2 coagulirt waren), 6,0 *Stärke*, 8,2 *Holzfaser*, 0,5 *Aepfelsäure*, theils frei, theils mit Kali und Kalkerde verbunden und mit Chlorkalium untermengt, 0,5 Chlorcalcium (?), 1,3 phosphorsaure Talkerde, 0,4 phosphorsaure Kalkerde, 3,0 kohlensaure Kalkerde, 9,4 Wasser (und Verlust). Die Asche enthält ausser den erwähnten Salzen: Eisenoxyd und Kupferoxyd. Hume hatte angegeben, dass diese Wurzel eine eigenthümliche Pflanzenbase enthalte, die er *Jalappin* nannte; aber Pelletier hat gezeigt, dass dieses Jalappin nur phosphorsaure Ammoniak-Talkerde sei.

Canobbio hat eine Varietät der Jalappenwurzel unter-

sucht, die in den italienischen Drogueriehandlungen unter dem Namen *Gialappone* vorkommt. Sie ist der gewöhnlichen ähnlich, aber leichter und enthält weniger Harz. Canobbio fand darin:

| | |
|---|---|
| Harz, ganz identisch mit Jalappenharz . . . . . . | 5,8 |
| Gummihaltiges Extract . . . . . . . . . . . . . | 27,8 |
| Stärke . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 7,6 |
| Pflanzeneiweiss . . . . . . . . . . . . . . . | 2,0 |
| Pflanzenfaser . . . . . . . . . . . . . . . . | 32,2 |
| Chlorkalium, kohlensaures Kali, phosphorsaure und kohlensaure Kalkerde . . . . . . . . . . . . . | 2,4 |
| Wasser . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 16,0 |
| | 93,8 |

*Corydalis tuberosa (Fumaria bulbosa).* Die Wurzel dieser Pflanze ist von Wackenroder analysirt worden, welcher darin eine vegetabilische Salzbase, das im Bd. VI. p. 338 beschriebene Corydalin, entdeckt hat. Nach ihm sind in der frischen Wurzel 78,3 Procent Wasser enthalten, und in der getrockneten fand er:

| | |
|---|---|
| Pflanzeneiweiss . . . . . . . . . . . . . . . | 1,84 |
| Aepfelsaures Corydalin, mit Schleimzucker und etwas Chlorkalium . . . . . . . . . . . . . . . . | 17,78 |
| Stärke . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 21,10 |
| Grünes Harz, mit einer unangenehm schmeckenden fetten Materie . . . . . . . . . . . . . . . | 0,81 |
| Gummi mit äpfelsaurem Kalk und schwefelsaurem Kali | 9,21 |
| Holzfaser . . . . . . . . . . . . . . . . . | 49,20 |
| | 99,94 |

Die Analyse wurde mit der frischen Wurzel angestellt und der Gehalt der trocknen nach dem Verlust der frischen beim Trocknen berechnet.

*Cyclamen europaeum.* In der Wurzel dieser Pflanze hat Saladin eine eigenthümliche, krystallinische Substanz gefunden, welche er *Arthanitin* genannt hat:

Das Arthanitin wird auf folgende Weise erhalten: das Wasserextract der Wurzeln wird mit Alkohol gekocht, welcher, nachdem er theilweise abdestillirt und darauf freiwillig verdunstet ist, das Arthanitin in Gestalt kleiner krystallinischer Körner absetzt. Es ist farblos, bedarf 500 Th. kaltes

Wasser zur Auflösung, ist leicht löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether, den flüchtigen und fetten Oelen. Die Lösung in Alkohol schmeckt höchst bitter, reagirt aber weder sauer noch alkalisch, wird durch Wasser und Aether getrübt, und das Arthanitin daraus vollständig durch Gallus-Aufguss ausgefällt. — Schwefelsäure färbt das Arthanitin roth, und Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. Pflanzensäuren lösen es leichter, als Wasser. Es wird behauptet, dass das Arthanitin, obgleich in kleiner Menge, auch in der Wurzel von *Primula veris* enthalten sei.

Buchner und Herberger haben die Existenz dieser krystallinischen Substanz bestätigt. Sie bereiten dieselbe auf folgende Weise: Das Alkoholextract der Wurzel wird durch Aether von Wachs, und mit kaltem Wasser von einer darin auflöslichen Substanz befreit. Der Rückstand wird in kochendem Wasser gelöst, filtrirt und bis zur Extractconsistenz verdunstet. Aus diesem Extract zieht wasserfreier Alkohol das Arthanitin, welches nach Behandlung mit Blutlaugenkohle und freiwilliger Verdunstung des Alkohols in Körnern auskrystallisirt. Seinen Geschmack fanden sie wenig herbe, dagegen aber anhaltend scharf und kratzend. Im Uebrigen fanden sie die von Saladin angegebenen Eigenschaften, indem sie noch bemerkten, dass seine Lösung sowohl in Wasser, wie in Alkohol nicht das Kochen verträgt, sondern dass das Arthanitin dabei zerstört zu werden anfange. Sie schlagen vor, dasselbe *Cyclamin* zu nennen. Ausserdem enthält die Wurzel noch Gummi, Stärke, Pflanzeneiweiss, Pectin, harzartigen, bitteren Extractivstoff, wachsähnliches Fett, Kochsalz und Salze von Kali und Kalkerde mit Aepfelsäure und Schwefelsäure.

*Crameria triandra.* Die Ratanhiawurzel ist von Trommsdorff, von Vogel und von C. G. Gmelin analysirt worden. Ihre Untersuchungen stimmen darin überein, dass diese Wurzel eine Gerbsäureart enthält, welche die Eisenoxydsalze grün färbt. Gmelin fand darin:

| | |
|---|---|
| Gerbsäure | 38,3 |
| Zuckerhaltiges Extract | 6,7 |
| Eine in Wasser lösliche, stickstoffhaltige schleimige Substanz | 2,5 |

| | |
|---|---|
| Einen nur in kochendem Wasser löslichen, stärkeartigen Stoff | 8,3 |
| Holzfaser | 43,3 |

Aus der Holzsubstanz zog Trommsdorf durch Alkali 25,0 Extractabsatz aus, und für unlösliche Holzfaser blieben dann nur 15,0. Ich habe schon Bd. VI. p. 160 einer Säure erwähnt, die Peschier in dem Extract dieser Wurzel, das schon fertig bereitet zu uns gebracht wird, entdeckt hat. In der im Drogueriehandel vorkommenden Wurzel findet sie sich nicht; diese enthält aber ein, wie es scheint, von Chinasäure gebildetes Kalksalz, welches bei der Analyse der Wurzel mit dem stickstoffhaltigen schleimigen Stoff erhalten wird.

*Cyperus esculentus.* Die Erdmandeln, die eine ganz schmackhafte und nährende Speise ausmachen, sind unter den Wurzeln bis jetzt die einzigen, die so reich an fettem Oel sind, dass es sich durch Auspressen daraus erhalten lässt. Dieses *Oel* hat eine gelbe Farbe und ein spec. Gewicht von 0,918; es ist schwer in Alkohol, etwas leichter in Aether löslich, hat einen nicht unangenehmen aromatischen, campherartigen Geschmack, brennt besser als Baumöl und ist leicht saponificirbar, gibt aber mehr ölsaures Salz und weniger margarinsaures, als Baumöl. Nach Lesant erhält man ungefähr 16 Procent Oel aus dieser Wurzel. Durch Stampfen der ausgepressten Wurzel mit Wasser bekommt man ungefähr 1/3 ihres Gewichts Stärke. Ausserdem enthält sie, nach Lesant, eine nicht unbedeutende Menge *Zucker*, *Pflanzeneiweiss*, *Gummi*, nebst äpfelsauren, phosphorsauren und essigsauren *Salzen* von Kalk und Kali, *Faserstoff*, und endlich enthält sie auch, was man nicht bei ihrem gleichzeitigen Gehalt von Eiweiss und Stärke erwarten sollte, etwas *Gerbsäure* und *Galläpfelsäure*, die sich aus der trocknen und zerstossenen Wurzel mit wasserfreiem Alkohol ausziehen lassen. Die dadurch erhaltene Tinctur gibt ein adstringirendes Extract, welches Eisensalze schwärzt und die Leimauflösung und weinsaures Antimonoxydkali fällt (ersterer Niederschlag ist in kochendem Wasser löslich). Aus dem Extract lässt sich etwas Galläpfelsäure sublimiren. Semmola hat eine quantitative Analyse dieser Wurzel geliefert, zufolge welcher sie besteht aus:

| | Procente. |
|---|---|
| Fettem Oel | 4,8 |
| Pflanzeneiweiss | 1,5 |
| Stärke | 22,4 |
| Inulin | 4,3 |
| Gummi | 17,8 |
| Zucker | 12,5 |
| Farbstoff | 1,4 |
| Salze von Kali, Kalkerde und Talkerde, nebst Kieselerde | 5,5 |
| Pflanzenfaser | 21,0 |
| Wasser und Verlust | 8,8 |
| | 100,0 |

*Daucus Carota.* Die rothen Möhren sind von Vauquelin und von Wackenroder analysirt worden. Ausser Pflanzenfaser enthalten sie einen gelben Saft, in welchem krystallisirbarer *Rohrzucker* und unkrystallisirbarer Zucker enthalten ist, ein wenig *Stärke*, *Extractivstoff*, *Kleber*, *Pflanzeneiweiss*, einen krystallisirbaren Farbstoff, welcher *Carotin* genannt ist, *flüchtiges Oel*, *Pectinsäure*, *Aepfelsäure*, und endlich eine gewisse Quantität von *Salzen*, die man gewöhnlich in Wurzeln antrifft. Die folgenden Angaben sind aus Wackenroders Untersuchung entnommen. Der ausgepresste Saft der rothen Möhren ist ziegelroth und trübe; sein Geruch ist dem der Möhren selbst ähnlich; sein Geschmack ist süss und ein wenig herbe. Er coagulirt etwas unter + 100°; das Coagulum ist gelb, und sein Gewicht ist nach dem Austrocknen = 0,629 vom Gewicht des Safts. Diese 0,629 sind zusammengesetzt aus 0,435 Eiweiss, 0,10 fettem Oel, 0,034 Carotin und 0,06 erdiger phosphorsaurer Salze. Durch Destillation liefert der Saft $^1/_{8700}$ von seinem Gewicht eines flüchtigen Oels. Dieses Oel ist farblos, riecht durchdringend nach Möhren, schmeckt strenge und lange anhaltend, und hat bei + 12° ein specifisches Gewicht von 0,8863. Es ist wenig löslich im Wasser, aber sehr auflöslich in Alkohol und Aether. Der in dem Saft enthaltene Zucker ist Rohrzucker; lässt man diesen Zucker gähren, so erhält man einen Rückstand von Mannazucker. Vauquelin und Wackenroder behaupten, dass sie in dem Saft vor

der Gährung des Rohrzuckers keinen Mannazucker hätten entdecken können. Die dem Kleber analoge Substanz der rothen Möhren unterscheidet sich von dem gewöhnlichen Kleber durch ihre Unlöslichkeit in kochendem Alkohol.

Das *Carotin* kann durch Aether ausgezogen werden, sowohl aus dem coagulirten Theil des Safts der Möhren, als auch aus den in kleine Stücke zerschnittenen und getrockneten Möhren selbst. Die Lösung in Aether enthält das Carotin mit einem farblosen, fetten Oel vermischt. Man lässt den Aether verdunsten und behandelt den Rückstand mit kaustischem Ammoniak, welches das fette Oel verseift und auflöst, und das Carotin zurücklässt. Man löst es wieder in Aether auf, fügt der Lösung ein wenig Alkohol zu, und überlässt sie der freiwilligen Verdunstung: das Carotin schiesst in kleinen Krystallen an, die eine rubinrothe Farbe haben, und mit Kügelchen von fettem Oel vermischt sind. Man legt es dann auf Löschpapier; von diesem wird das Oel eingesogen, und dann das übrig gebliebene Carotin mit Ammoniak abgewaschen. Das so erhaltene Carotin bildet kleine rothe Blätter, die sich unter dem Microscop als schiefe 4seitige Tafeln zu erkennen geben, und so gereinigt sehr lange den Sonnenstrahlen ausgesetzt werden können, bevor sie gelb werden. Das Carotin hat weder Geruch noch Geschmack, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, erweicht in der Wärme ohne zu schmelzen, verflüchtigt sich nicht, und verbrennt ohne Rückstand. Im wasserfreien Alkohol löst es sich in kleiner Menge auf, Aether löst es nur auf, wenn es mit einem fetten Oele vermischt ist, indem die fetten Oele seine Auflösung begünstigen. Fette Oele, flüchtige Oele, Butter und andere ähnliche Substanzen lösen es auf; diese Lösungen sind gelb und entfärben sich schnell unter dem Einflusse des Lichts, oder wenn das Fett ranzig wird. Daher liefern die Möhren das Carotin nur dann, wenn sie frisch sind. Essigsäure und Alkalien lösen das Carotin gar nicht auf.

*Gentiana lutea.* Die Enzianwurzel, eines der besten Mittel in der Heilkunde, ist von Henry und Caventou analysirt worden. Sie fanden darin: einen sehr *flüchtigen riechenden Stoff*, einen bitteren, gelben, krystallisirenden Stoff, den sie *Gentianin* nennen, *Vogelleim*, ein grünliches,

gestehendes *Fett*, nicht krystallisirbaren *Zucker*, *Gummi*, ein braunes *Extract*, *Holzfaser*, aber keine Stärke und kein Inulin. Um mehrere dieser Stoffe für sich zu erhalten, wird gepulverte trockne Enzianwurzel 48 Stunden lang mit Aether macerirt. Dieser färbt sich dabei gelb; er wird dann abgegossen, und der grösste Theil davon abdestillirt. Beim Erkalten des Rückstandes bekommt man eine gelbe krystallinische Masse, die an allen damit in Berührung kommenden Gegenständen stark anklebt. Man lässt den noch übrigen Aether verdunsten, und macerirt dann die Masse mit Alkohol von 0,83, so lange, als noch erneuerte Antheile von Alkohol sich dadurch färben. Der Alkohol löst dabei das Gentianin, Riechstoff und grünliches Fett auf, lässt aber eine halbflüssige, klebrige, fast farblose Masse zurück, die Vogelleim ist. Dieser letztere hat weder Geschmack noch Geruch, ist in Wasser, in kaltem Alkohol, in Säuren und in verdünnter Lauge unlöslich, löst sich aber etwas in kochendheissem Alkohol, woraus er sich beim Erkalten wieder niederschlägt. In Aether ist er in allen Verhältnissen auflöslich. Bei der Destillation geht er wenig verändert und ohne einen bedeutenden kohligen Rückstand zu lassen über, und das Destillat gleicht einem brenzlichen, schmierigen Fett, röthet Lackmuspapier, und gesteht beim Erkalten.

Wird die Auflösung des Gentianins in Alkohol bis zu einem gewissen Grade abdestillirt, so setzt sie beim Erkalten gelbe Krystalle ab, und hat man die Destillation zu weit getrieben, so gesteht der ganze Rückstand. Wird er dann in schwächerem Spiritus aufgelöst, so lässt dieser ein grünes, geschmack- und geruchloses Fett zurück. Abgedampft, setzt diese Auflösung das Gentianin in gelben, sternförmig gruppirten Krystallen ab. Nach Henry und Caventou soll man das Gentianin noch weiter dadurch reinigen, dass man die Auflösung eintrocknet, den Rückstand mit Wasser und etwas gebrannter Talkerde kocht, wodurch eine mitfolgende freie Säure weggenommen und der Riechstoff verflüchtigt wird. Die Magnesia wird gelb, die Masse wird im Wasserbad eingetrocknet und dann mit Aether behandelt, der ein vollkommen reines Gentianin auszieht. Ein Theil bleibt noch in Verbindung mit der Talkerde zurück, der sich mit Aether ausziehen lässt, nachdem man zuvor etwas Oxal-

säure oder Phosphorsäure mit der Vorsicht zugesetzt hat, dass davon kein Ueberschuss hinzukam. Das so erhaltene Gentianin ist in Nadeln krystallisirt, ist goldgelb und hat einen intensiv bitteren Geschmack, aber keinen Geruch. Einer höheren Temperatur ausgesetzt, verwandelt es sich in ein gelbes Gas, das sich zu gelben Nadeln condensirt. Ein Theil davon wird hierbei zersetzt. Die Sublimation findet ungefähr beim Kochpunkt der Schwefelsäure statt. In Wasser ist es schwer auflöslich, es nimmt aber seinen bitteren Geschmack an. Auflöslicher ist es in kochendem Wasser, das nachher beim Erkalten unklar wird. In Aether und in Alkohol ist es leichtlöslich; auf Pflanzenfarben reagirt es weder sauer noch alkalisch. Von Säuren wird es besser, als von blossem Wasser, aufgelöst, wobei seine Farbe blässer wird und mit den stärkeren Säuren fast ganz verschwindet. Von concentrirter Schwefelsäure wird es verkohlt. Auch die Alkalien lösen es etwas leichter, als reines Wasser, auf und färben es dunkler. Die Auflösung von Gentianin in Wasser wird von Bleiessig mit gelber Farbe gefällt; sie wird aber weder von Bleizucker noch von Quecksilberchlorid gefällt. Es scheint diese Substanz zu sein, welche den wirksamen Bestandtheil der Enzianwurzel ausmacht. Von Aether wird bei weitem nicht die ganze Quantität ausgezogen; es bleibt viel zurück, das sich erst mit den übrigen Stoffen der Wurzel durch Alkohol und Wasser ausziehen lässt. Auch der Vogelleim wird nicht gänzlich von Aether ausgezogen. Denis hat zu den bereits erwähnten Bestandtheilen später noch Pectinsäure hinzugefügt, welche erhalten wird durch Auslaugen der Wurzel mit Wasser, Kochen derselben hierauf mit schwacher Lauge, Fällen der Lösung mit einer verdünnten Lösung von Chlorcalcium, Trocknen des Niederschlags und Behandlung desselben mit Salzsäure haltigem Wasser, wobei die Pectinsäure gelblich zurückbleibt.

*Geum urbanum.* Die Nelkenwurzel enthält nach Trommsdorff: ein *flüchtiges*, grüngelbes, übelriechendes *Oel*, von Butterconsistenz 0,04, ein geschmackloses *Harz* 4,0, *Gerbsäure*, welche die Eisensalze schwärzt, 10,0, eine nicht in Alkohol, wohl aber in Wasser lösliche *Gerbsäure* (d. h. eine Verbindung von Gerbsäure mit Kalk, Kali oder vielleicht auch Stärke, Eiweiss oder etwas Aehnlichem) 31,0, *Gummi* 15,8,

*Pflanzenschleim* 9,20, *Holzfaser* 30,0. Dieses Gummi und dieser Pflanzenschleim, die mit Alkali ausgezogen wurden, sind vielleicht Gallertsäure gewesen.

*Glycyrrhiza glabra.* Die Süssholzwurzel enthält nach Robiquet: *Süssholzzucker*, den er durch Essigsäure ausfällte und für den reinen Zucker hielt, *Pflanzeneiweiss, Stärke*, ein braunes *Harz* von scharfem Geschmack, eine braune extractartige, *stickstoffhaltige Substanz*, einen *krystallisirten Stoff*, *Holzfaser* und *Salze* von Kalkerde und Talkerde mit Phosphorsäure, Schwefelsäure und Aepfelsäure. Bei der von Robiquet mit der Süssholzwurzel angestellten Analyse entdeckte derselbe die bis dahin noch unbekannte Eigenschaft des Süssholzzuckers, von Säuren niedergeschlagen zu werden, wobei er aber nicht bemerkte, dass sich dann die Säuren damit vereinigten. Wird die Süssholzwurzel mit Alkohol infundirt, so entsteht eine stark gelbbraune Tinctur, die von Wasser nicht getrübt wird, die aber beim Abdestilliren des Alkohols auf der Oberfläche Tropfen von einem weichen Harz absetzt, das zuerst süsslich und hintennach scharf schmeckt. — Diese Tropfen scheinen indessen keine eigenthümliche Substanz zu sein, sondern bestehen gewiss aus Harz und einer Verbindung von Süssholzzucker mit der freien Säure der Wurzel (denn die wässrige Infusion röthet Lackmus), zumal da auch Robiquet fand, dass wenn die Wurzel zuerst mit Wasser und dann mit Alkohol ausgezogen werde, man nur ein trocknes und hartes braunes Harz erhalte. — Behandelt man das wässrige Extract der Wurzel mit Alkohol, so lässt dieser eine Substanz ungelöst, die bei Anwendung der frischen Wurzel gelbbraun, aber von Lakritz dunkelbraun ist. Sie enthält Gummi, nebst äpfelsaurem Kalk und einen Extractivstoff, der bei der Destillation Ammoniak gibt, welche Substanzen von Robiquet bei der Analyse für eine zusammengenommen wurden. Derselbe fand ferner, dass eine Infusion der Wurzel farblos wurde, als er sie mit essigsaurem Bleioxyd fällte. Als der Ueberschuss des zugesetzten Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff zersetzt, und die Flüssigkeit filtrirt und bis auf einen geringen Rückstand abgedampft war, so setzte sie beim ferneren freiwilligen Verdunsten Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren farblos wurden, und abgestumpfte Octaëder mit

rectangulärer Basis bildeten. Sie waren in Wasser schwerlöslich, fast geschmacklos, blähten sich auf Kohlen auf und rochen ammoniakalisch. In Schwefelsäure waren sie auflöslich, ohne sie zu schwärzen; desgleichen in Salpetersäure, ohne Entwickelung von Stickstoffoxydgas, und gaben mit Kali erst nach einer Weile Ammoniakgeruch. Ihre Auflösung in Wasser wurde von keinem Reagens gefällt. Diese Substanz ist eine Zeit lang *Agedoït* genannt worden, bis Plisson fand, dass sie nichts Anderes als Asparagin ist.

*Helianthus tuberosus.* Die Erdäpfel sind von Payen und von Braconnot analysirt worden. Letzterer fand in 100 Theilen frischer Wurzeln:

| | |
|---|---|
| Einen nicht krystallisirenden Zucker | 14,8 |
| Inulin | 3,0 |
| Gummi | 1,22 |
| Eiweiss in einer eigenen Modification | 0,99 |
| Fettes Oel | 0,09 |
| Citronensaures Kali | 1,07 |
| Phosphorsauren Kalk | 0,14 |
| Schwefelsaures Kali | 0,12 |
| Citronensauren Kalk | 0,08 |
| Chlorkalium | 0,08 |
| Phosphorsaures Kali | 0,06 |
| Aepfelsaures Kali | 0,03 |
| Weinsauren Kalk | 0,015 |
| Kieselerde | 0,025 |
| Wasser | 77,2 |

Werden die zerriebenen Erdäpfel ausgepresst, so geben sie eine schleimige Flüssigkeit, deren spec. Gewicht, nach Payen, bis zu 1099,5 geht. Sie ist farblos, wird aber in der Luft sehr bald braun, was sich aber durch Zusatz von etwas Schwefelsäure verhindern lässt. Nach Braconnot enthält sie kein gewöhnliches Pflanzeneiweiss; Payen dagegen fand, dass dieser Saft bei + 100° so stark coagulirt, dass er sich zur Klärung anderer Flüssigkeiten gebrauchen lässt, und das sich dabei absetzende sei Eiweiss, das eine Portion fettes Oel mitreisse, welches sich mit Alkohol ausziehen lässt, und aus Stearin, das bei + 16° erstarrt, und einem Elain besteht. Der Alkohol zieht, nach Payen, zu-

gleich eine gewisse Menge Pflanzenschleim aus, der sich mit dem Eiweiss niedergeschlagen hatte. Statt das Pflanzeneiweiss durch Kochen abzuscheiden, vermischte Braconnot den ausgepressten Saft, nachdem sich das Inulin abgesetzt hatte, mit etwas Essigsäure, wodurch er gerann. Nach dem Trocknen und Behandeln mit Alkohol gab das essigsaure Coagulum, gleich wie das durch Kochen gebildete, fettes Oel. Beim Trocknen wurde es braun. Diese Substanz bewirkt, dass wenn sie im Safte aufgelöst bleibt, dieser, wenn er nicht künstlich kalt gehalten wird, bald in Gährung geräth, und dabei, wie das Weisse aus einem Ei, schleimig zähe wird; und wird die durch eine Säure aus dem Safte gefällte Substanz noch feucht zu einer Auflösung von Rohrzucker gerührt, so wird das, in eine Temperatur von + 23° bis 26° gestellte Gemische sauer, ohne Alkohol zu bilden, und zugleich dick wie Eiweiss, durch Auflösung dieser Materie, die sich aus der gegohrenen Flüssigkeit durch Alkohol in verändertem Zustand und gelatinös niederschlagen lässt. Dass diese Substanz nicht gewöhnliches Pflanzeneiweiss sei, geht daraus hervor, dass sie zum Coaguliren fast Siedhitze erfordert, dass sie von Essigsäure gefällt wird, dass sie die Eigenschaft hat, saure Gährung zu bewirken und die gährende Flüssigkeit dick und schleimig zu machen. Auf jeden Fall aber ist diese Substanz mit Pflanzeneiweiss sehr analog, dessen Stelle sie in der Wurzel vertritt, und kann als eine eigene Modification davon betrachtet werden. Braconnot gibt an, dass er sie auch im Safte der Runkelrüben gefunden habe. Der Zucker in den Erdäpfeln konnte nicht zum Krystallisiren gebracht werden; wird aber die Flüssigsigkeit mit Hefe in Gährung versetzt, nach beendigter Wein-Gährung filtrirt und abgedampft, so schiesst daraus Mannazucker in prismatischen Krystallen an. Dieser Zucker scheint demnach durch die Gährung von Substanzen befreit zu werden, die sein Anschiessen verhindern, und er wird nicht durch die Gegenwart jener eigenen Substanz gebildet; denn diese bringt, mit der Auflösung eines anderen Zuckers vermischt, keinen Mannazucker während ihrer schleimigen Gährung hervor. Payen behauptet, in dem nicht krystallisirenden Zucker eine gewisse Menge eines stickstoffhaltigen, dem Fleischextracte ähnlichen Stoffes gefunden zu haben.

Es ist möglich, dass dieser Zucker Pflanzenschleim zurückbehält, so wie wir es bei Zucker und Gummi aus Roggen u. a. gesehen haben. — Die von den Erdäpfeln nach der Behandlung mit Spiritus und Wasser zurückbleibende faserstoffartige Masse, gehört zu der sogenannten stärkeartigen Pflanzenfaser und ist weich und locker, schwillt in Wasser zu einer schleimigen Masse von 10 Mal grösserem Umfang auf, und gibt durch langes Kochen, zumal wenn man sie vorher hat sauer werden lassen, eine Auflösung wie von Stärke-Gummi, mit Hinterlassung ungefähr ihres halben Gewichts Faser. Nach Payen's Versuchen geben geriebene Erdäpfel, mit warmem Wasser und Hefe versetzt, 9 Proc. von ihrem Gewicht Alkohol, in wasserfreiem Zustand berechnet, was bei weitem mehr ist, als sonst ein anderer Pflanzenstoff, Zucker ausgenommen, hervorbringt.

*Helleborus niger.* Die schwarze Niesswurzel ist von Feneulle und Capron untersucht worden. Sie fanden darin keine Spur einer vegetabilischen Salzbasis, die doch den wirksamen Bestandtheil der weissen Niesswurzel ausmacht. Die Bestandtheile dieser Wurzel sind: eine geringe Menge eines *flüchtigen Oels*, ein scharfes *fettes Oel*, vielleicht von analoger Natur mit Crotonöl, *Harz*, *Wachs*, ein bitteres, durch Bleizucker nicht fällbares *Extract*, *Gummi*, freie *Galläpfelsäure*, *galläpfelsaures Kali* und *Ammoniak*, Kalk und Thonerde, und endlich *Holzfaser*. Eiweiss und Stärke fanden sie nicht. Sie glauben den eigentlich wirksamen Bestandtheil der Wurzel in dem fetten Oel suchen zu müssen. Es lässt sich durch Aether aus der Wurzel ausziehen, und wird nach Verdunstung desselben als eine weiche, gelbbraune Masse von scharfem, aber erst nach einiger Zeit bemerkbarem, Geschmack erhalten. Es reagirt sauer, verseift sich leicht und gibt dann bei der Destillation mit Weinsäure eine flüchtige, von ihnen nicht weiter untersuchte, aber, wie sie glauben, der Crotonsäure (Bd. VI. p. 551) analoge Säure. Der Luft ausgesetzt, verändert sich das Oel, verliert dabei nach und nach seine Säure und damit seine Schärfe.

*Helleborus hyemalis.* Die Wurzel dieser Species wird zuweilen statt der vorhergehenden gebraucht. Nach Vauquelin's Untersuchung enthält sie ein *weiches Harz*, ein

gummihaltiges *Extract*, *Zucker*, *Stärke*, nebst einer *stickstoffhaltigen Substanz*, die sich beim Abdampfen des Decoctes auf der Oberfläche absetzte. Das weiche Harz ist hier der wirksame Bestandtheil; es ist *Helleborin* genannt worden. Es wird durch Ausziehen der Wurzel mit Alkohol und Abdestilliren der Auflösung erhalten. Es bleibt dann in Gestalt einer fast weissen, körnig krystallinischen, weichen Masse zurück, die leicht zu einem ölartigen Liquidum schmilzt. Es schmeckt äusserst scharf, hat aber keinen Geruch. In Alkohol löst es sich mit rothbrauner Farbe, in Wasser ist es schwerlöslich, löst sich aber doch in Vermischung mit den übrigen Bestandtheilen der Wurzel darin etwas auf. Seine Auflösung in wasserhaltigem Alkohol fällt die Eisensalze mit purpurrother Farbe.

*Janipha Manihot.* Die Wurzel dieses in Westindien wachsenden Strauchs liefert die Stärke, welche im Handel unter den Namen *Manjok*, *Cassava* oder Tapiokka vorkommt. Die Wurzel ist höchst giftig, aber die Stärke enthält von dem Gifte, welches flüchtig ist, nichts. Nach einer Analyse von Boutron-Charlard und O. Henry ist dieses Gift Cyanwasserstoffsäure. Die Wurzel besteht nach ihrer Analyse aus einer grossen Menge Stärke und Pflanzenfaser, die zusammen 61,2 Procent vom Gewicht der frischen Wurzel ausmachen und zurückbleiben, wenn der Saft ausgepresst wird. Der Saft ist gelblich, riecht wie bittere Mandeln, und setzt in der Ruhe gelbe Flocken von einem festen, fetten, leicht verseifbaren Oel ab. Wird von dem Saft ein Theil abdestillirt und das Destillat mit salpetersaurem Silberoxyd vermischt, so fällt Cyansilber nieder, von dem ⅕ Procent vom Gewicht des Safts erhalten wird. Mischt man das Destillat mit Quecksilberoxyd, so entsteht in der Lösung Quecksilbercyanid. Wird der von dem destillirten Saft gebliebene Rückstand filtrirt, um daraus das coagulirte Eiweiss zu entfernen, und dann im Wasserbade bis zur Consistenz eines dünnen Extracts verdunstet, so schiessen nach einigen Tagen körnige Krystalle daraus an, die ein Talkerdesalz sind, dessen Säure eine bisher unbekannte zu sein scheint. Die Mutterlauge enthält ein wenig Zucker, eine sehr bittere Substanz, die nicht giftig ist, und eine extractähnliche, Stickstoff enthaltende Substanz, im Geruch und verschiedenen Verhalten

halten dem Fleischextract ähnlich. Aus diesem kann die bittere Substanz mit Aether ausgezogen werden; nach Verdunstung des Aethers bleibt sie dann braun, extractähnlich, scharf und sehr bitter schmeckend zurück.

Die in dem Talkerdesalz enthaltene Säure kann daraus abgeschieden werden, wenn man die Talkerde mit Baryterdehydrat fällt, und aus der filtrirten Flüssigkeit die Baryterde wieder mit Schwefelsäure abscheidet. Dann gibt die im luftleeren Raum verdunstete Flüssigkeit feine Prismen, die scharf sauer schmecken, in der Wärme zu einer gummiähnlichen Masse schmelzen, von Wasser und Alkohol leicht aufgelöst werden, und die mit Natron und alkalischen Erden in Körnern krystallisirende Salze liefern, die leicht schmelzbar aber nicht giftig sind. Die Lösungen dieser Salze werden durch die Salze von Eisen, Kupfer oder Blei nicht gefällt. Mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man aber einen geringen Niederschlag, der bald schwarz wird. Diese Säure wurde zuerst von Henry entdeckt, welcher sie *Manjoksäure, acide manihotique*, genannt hat.

*Imperatoria Ostruthium.* In der *Radix imperatoriae* hat Osann eine krystallisirbare Substanz entdeckt, deren Eigenschaften von Wackenroder untersucht worden sind; man hat sie *Imperatorin* genannt.

Das Imperatorin wird erhalten, wenn man die Wurzel mit Aether erschöpft, aus den Lösungen den grössten Theil des Aethers abdestillirt und den Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlässt. Dabei krystallisirt das Imperatorin aus, und am Ende bleibt als Mutterlauge ein fettes Oel, welches man von den Krystallen abgiesst; die Krystalle werden zwischen Löschpapier gepresst, und in kochendem, 80procent. Alkohol gelöst, worauf beim Erkalten das Imperatorin aus der Lösung in geschobenen, vierseitigen, ungefärbten, durchsichtigen, glasglänzenden Prismen anschiesst. Es besitzt einen ausserordentlich scharfen, brennenden, pfefferartigen Geschmack, ist geruchlos, enthält aber oft ein wenig flüchtiges Oel, von dem man es durch Schmelzen befreien kann; es schmilzt bei $+ 75^{0}$ und erstarrt dann wieder zu einer strahligen Masse, deren spec. Gewicht $= 1,1926$ ist. Setzt man es aber einer höheren Temperatur aus, so verbreitet es einen scharfen Geruch und verbrennt ohne kohligen Rück-

stand. Bei der trocknen Destillation wird es zersetzt, liefert aber kein Ammoniak. Von Wasser wird es nicht aufgelöst: 100 Theile 80procent. Alkohols lösen bei + 15° 7,11 Theile Imperatorin auf; die Lösung ist vollkommen neutral und wird durch Wasser gefällt. Von Aether, Terpenthinöl und Baumöl wird es leicht aufgelöst. Kaustisches Ammoniak löst davon nur wenig auf; Kali löst es dagegen in grosser Menge auf und Säuren fällen es aus dieser Lösung unverändert. Schwefelsäure löst es mit bräunlich rother Farbe; Wasser fällt aus dieser Lösung ungefärbtes Imperatorin. Sehr concentrirte Salpetersäure löst das Imperatorin schon in der Kälte mit gelber Farbe auf, bei der Verdünnung fällt es aber daraus mit schöner Orangenfarbe wieder nieder. Jod bildet mit dieser Substanz eine bräunlich-rothe Verbindung, aus welcher das Jod in der Wärme fast vollständig ausgetrieben werden kann.

Keller hat die lufttrockne Wurzel der *Imperatoria* analysirt und darin gefunden:

| | |
|---|---|
| Harz, Imperatorin, fettes und flüchtiges Oel . . . . | 16,0 |
| In Wasser und Alkohol lösliches, durch Bleiessig und Gallusaufguss fällbares Extract . . . . . . . | 5,6 |
| In Wasser lösliches Extract, Gummi und Salze . . | 8,8 |
| In kochendem Wasser lösliches Extract und Stärke . | 9,2 |
| Pflanzenfaser . . . . . . . . . . . . . . . . . | 41,2 |
| Wasser und Verlust . . . . . . . . . . . . . . | 19,0 |
| | 100,0 |

*Inula Helenium.* Die Alantwurzel enthält nach John's Analyse: eine Spur *flüchtiges Oel*, *Helenin* (B. VI. p. 655) 0,3 bis 0,4, *Wachs* 0,6, *scharfes weiches Harz* 1,7, *bitteres*, in Alkohol und Wasser *lösliches Extract* 36,7, *Gummi* 4,5, *Inulin* 36,7, *coagulirtes Pflanzeneiweiss* und *Extractabsatz* 13,9, *Holzfaser* 5,5 und ausserdem pflanzensaure Salze von Kali, Kalkerde und Talkerde. Das Helenin füllt oft kleine Höhlungen der Wurzeln in Gestalt von feinen, mit blossen Augen erkennbaren Warzen aus. Dumas gibt an, dass es mit Alkohol ausgezogen und krystallisirt erhalten werden kann, wenn dieser der freiwilligen Verdunstung überlassen wird, wobei es sich in treppenförmig zusammengewachsenen Würfeln, die aber gelblich gefärbt sind, absetzt.

Durch Sublimation aber, wobei ein Theil zersetzt wird, kann es farblos erhalten werden. Das sublimirte bildet glimmerartige Blätter. Dumas fand es zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 76,9 | — | 7 | — | 76,73 |
| Wasserstoff | 8,8 | — | 10 | — | 8,95 |
| Sauerstoff | 14,3 | — | 1 | — | 14,32 |

Das weiche Harz scheint bedeutend zur Wirksamkeit der Wurzel beizutragen; es ist braun und von butterartiger Consistenz, schmilzt in kochendem Wasser, riecht in der Wärme aromatisch, schmeckt bitter, scharf und unangenehm, röthet Lackmuspapier und ist in Aether und in Alkohol auflöslich.

*Iris Florentina.* Die Veilchenwurzel ist von Vogel analysirt worden; nach ihm enthält sie ein flüchtiges, bei gewöhnlicher Temperatur festes Oel, von strohgelber Farbe und dem eigenen Veilchengeruch der Wurzel, ferner Stärke, Gummi, Extractivstoff, ein scharfes und bitteres fettes Oel oder weiches Harz, und Holzfaser.

Aus dem mit der Wurzel destillirten Wasser setzt sich das feste Oel in Krystallen ab, wenn es an einem kalten Ort stehen gelassen wird. Beim Filtriren bleibt dann das Irisstearopten auf dem Papier zurück. So erhalten ist es gelblich, wird aber durch Umsublimiren farblos. Dumas hat es analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 67,2 | — | 4 | — | 67,099 |
| Wasserstoff | 11,5 | — | 8 | — | 10,955 |
| Sauerstoff | 21,3 | — | 1 | — | 21,946 |

*Iris foetidissima.* Die Wurzel dieser Pflanze enthält nach Lecanu ein scharfes, flüchtiges Oel, Harz, bitteres Extract, brandgelben Farbstoff, Zucker, Gummi, Wachs, freie Säure, Salze und Pflanzenfaser. Sie ist neuerlich als ein stark harntreibendes Mittel empfohlen worden, in welcher Beziehung das flüchtige Oel der eigentlich wirksame Bestandtheil zu sein scheint.

*Lathyrus tuberosus.* Die Erdnüsse sind die Wurzelknollen dieser Pflanze und werden als Nahrungsmittel gebraucht. Sie sind von Braconnot analysirt worden, der darin folgende Bestandtheile fand:

| | |
|---|---|
| Stärke | 16,8 |
| Rohrzucker | 6,0 |
| Fettes Oel | 0,18 |
| Pflanzeneiweiss | 2,8 |
| Eine stickstoffhaltige, in Alkohol lösliche und mit Zucker innig verbundene Substanz | 3,0 |
| Oxalsauren Kalk | 0,36 |
| Phosphorsauren Kalk | 0,1 |
| Schwefelsaures Kali | 0,044 |
| Phosphorsaures Kali | 0,02 |
| Chlorkalium | 0,02 |
| Aepfelsaures Kali | 0,04 |
| Stärkeartige Faser | 5,04 |
| Wasser | 65,596 |
| | 100,00 |

Der ausgepresste Saft ist unklar, setzt Stärke ab, ohne aber klar zu werden, und gerinnt dann, unter Abscheidung von Pflanzeneiweiss, in der Wärme; aber aus diesem Eiweiss zieht Alkohol ein fettes Oel, von dem ein Theil beim Abdampfen des Alkohols ein krystallisirtes Stearin gibt, während sich das übrige als ein flüssiges, aber saures, der Oelsäure ähnliches Oel absetzt. Aus dem durch Kochen geklärten Safte erhält man durch Abdampfen einen Syrup, der sehr viel krystallisirten Zucker, von der Form des Rohrzuckers, gibt; ein Theil aber bleibt unkrystallisirt und ist in diesem Zustande in Alkohol löslich. Es ist aber nicht bloss Syrup, sondern Zucker, der, wahrscheinlich in chemischer Verbindung, eine stickstoffhaltige Substanz enthält, die sich grossentheils abscheiden lässt, wenn man die Auflösung mit neutralem schwefelsauren Eisenoxyd vermischt, wodurch jene Substanz als ein röthliches Coagulum gefällt wird; nach Abscheidung des überschüssig zugesetzten Eisensalzes durch Barytwasser, erhält man noch mehr Zucker angeschossen; jedoch lässt sich auf diese Art nicht die ganze Menge der stickstoffhaltigen Substanz abscheiden. Braconnot versuchte nicht, durch Schwefelwasserstoff die stickstoffhaltige Substanz aus der Verbindung mit Eisenoxyd abzuscheiden, und man kennt sie daher noch nicht in ihrem isolirten Zustand. Eine andere stickstoffhaltige, in Alkohol nicht lös-

liche Materie erhielt Braconnot, als er die nach Behandlung des Syrups mit Alkohol zurückbleibende Masse in Wasser löste, wobei 0,5 Proc. vom Gewicht der Wurzel eines bräunlichen Extracts, von angenehmem Nussgeschmack, erhalten wurde, welches bei der Destillation Ammoniak gab.

*Leontodon Taraxacum.* Die Löwenzahnwurzel ist, ungeachtet ihrer häufigen Anwendung in der Heilkunde, noch nicht untersucht worden. Das Einzige, was wir darüber haben, ist eine von John angestellte Analyse mit dem Milchsafte, der beim Abschneiden der Wurzel aussiekert. Er gerinnt in der Luft, setzt Caoutchouc ab und färbt sich violettbraun; das Caoutchouc macht seinen grössten Bestandtheil aus; ausserdem enthält er Harz, Zucker, Gummi, bitteres Extract in sehr geringer Menge, freie Säure und Kali und Kalk mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor und einer Pflanzensäure. Nach Watte enthält 1 Pfund dieser Wurzel ½ Unze Inulin.

*Marantha arundinacea* liefert die in neuerer Zeit bekannt gewordene Arrowroot, ein Name, den man auch der daraus bereiteten Stärke gibt. Sie wächst in Westindien, wo die Wurzel zur Bereitung von Stärke angewendet wird, die man für nahrhafter und stärkender als andere hält, und die desshalb theuer verkauft wird. Die frische Wurzel besteht, nach Benzon's Analyse, aus: *flüchtigem Oel* 0,07, *Stärke* 26,00 (wovon 23 in Mehlform, die übrigen drei durch Auskochen des Parenchyms der Wurzel erhalten wurden), *Pflanzeneiweiss* 1,58, *gummihaltigem Extract* 0,6, *Chlorcalcium* 0,25, *unlöslichem Faserstoff* 6,0 und *Wasser* 65,6.

*Orchis Mascula*, *Morio* u. a. Man glaubte lange, der Salep bestehe hauptsächlich aus Stärke, bis Pfaff zeigte, dass er, ausser etwas Stärke, hauptsächlich Pflanzenschleim enthalte, was auch durch Caventou bestätigt worden ist. Ausserdem enthalten diese Wurzeln, nach Matthieu de Dombasle's Versuchen, einen flüchtigen, übelriechenden Stoff und ein scharfes, bitteres Extract, das sich durch schnelles Aufkochen mit Wasser, vor dem Trocknen, ausziehen lässt.

*Paeonia officinalis.* Die Päonienwurzel enthält nach Morin's Analyse:

| | |
|---|---|
| Stärke . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 13,86 |
| Nicht krystallisirenden Zucker . . . . . . . . . | 2,8 |
| Eine in Wasser, wenig in Alkohol lösl. stickstoffhalt. Substanz . . . . . . . . . . . . . . . | 1,6 |
| Fettes Oel . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,26 |
| Gummi und etwas Gerbstoff . . . . . . . . . . | 0,12 |
| Oxalsauren Kalk . . . . . . . . . . . . . . | 0,76 |
| Sauren phosphorsauren und sauren äpfelsauren Kalk . | 1,8 |
| Aepfelsaures Kali . . . . . . . . . . . . . . | 1,06 |
| Schwefelsaures Kali . . . . . . . . . . . . . | 0,02 |
| Holzfaser . . . . . . . . . . . . . . . . . | 11,46 |
| Wasser . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 67,94 |
| | 101,68 |

Die merkwürdigste von diesen Substanzen ist die stickstoffhaltige, die aus dem syrupartigen Rückstand nach Abdampfung des ausgepressten Saftes und Ausziehung des Zuckers durch Alkohol unaufgelöst zurückbleibt, und dann durch Wasser ausziehbar ist; sie ist braungelb und hat einen sehr unangenehmen Geschmack und Geruch. Sie wird weder durch Bleizucker noch Bleiessig, und selbst nicht durch schwefelsaures Eisenoxyd gefällt, dagegen aber stark durch Galläpfeltinctur.

*Pastinaca sativa.* Die Pastinakwurzel hat eine ähnliche Zusammensetzung, wie die gelben und die Runkel-Rüben. Ihr Hauptbestandtheil ist Zucker. Hermbstädt erhielt von 124 Pfund Pastinakwurzel 5½ Pfund Syrup, und Drappier will sogar 12 Procent Rohzucker erhalten haben. Die Varietät der Pastinaken mit gelbgrauer Farbe enthält nach Cromé:

| | |
|---|---|
| Stärke . . . . . . . . . . . . . | 1,76 |
| Eiweiss . . . . . . . . . . . . | 2,09 |
| Schleimzucker . . . . . . . . . | 5,49 |
| Schleim (Pectin) und Extract . . . | 3,57 |
| Stärkeartige Pflanzenfaser . . . . . | 7,66 |
| Wasser . . . . . . . . . . . . . | 79,45 |
| | 100,02 |

Von der stärkeartigen Pflanzenfaser können 2,54 Proc. vom Gewicht der Wurzel durch Kochen aufgelöst werden.

*Peucedanum officinale*. Die Wurzel enthält eine krystallisirbare Substanz, die von Schlatter entdeckt und *Peucedanin* genannt worden ist. Sie wird erhalten, wenn man die Wurzel mit 80procentigem Alkohol digerirt, diesen wieder abdestillirt und den Rückstand ruhig stehen lässt. Man giesst die Mutterlauge von den Krystallen ab, und wäscht diese mit kaltem Spiritus. Nachher lässt man sie noch zu wiederholten Malen aus Alkohol krystallisiren, worin man sie in der Siedhitze auflöst. Es bildet farblose, durchsichtige, feine, zusammengruppirte Krystallnadeln, und ist ohne Geruch und fast ohne Geschmack; aber in Alkohol aufgelöst schmeckt es aromatisch und scharf. Es schmilzt bei +60° ohne Gewichtsverlust; beim stärkeren Erhitzen wird es grün, und nach dem Erkalten erstarrt es langsam zu einer grauweissen, wachsähnlichen Masse. Wird bei trockner Destillation zersetzt, ohne Ammoniak zu geben. Ist unlöslich in kaltem Wasser, und schmilzt in kochendem, ohne sich aufzulösen. Wenig löslich in 80procentigem kalten Alkohol, aber leicht und mit gelber Farbe in +60° heissem. Die Lösung wird von Wasser gefällt. Auch löslich in Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Von concentrirten Säuren wird es zerstört, von verdünnten nicht aufgelöst. Löslich in Alkalien, woraus es durch Säuren gefällt wird. Mit Hülfe von Wärme löslich in kohlensaurem Kali und in Ammoniak, woraus es beim Erkalten krystallisirt. Seine Lösung in Alkohol wird von basischem essigsaurem Bleioxyd, Zinnchlorür, und schwefelsaurem Kupferoxyd, aber nicht von schwefelsaurem Eisenoxyd gefällt.

*Plumbago europaea*. Die europäische Bleiwurzel enthält nach Dulong d'Astafort zwei Substanzen, welche die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen. Die Rinde der Wurzel enthält davon am meisten. Sie werden beide mit Hülfe von Aether ausgezogen.

Die eine dieser Substanzen ist krystallisirbar, und ist *Plumbagin* genannt worden. Zur Darstellung desselben erschöpft man die Wurzelrinde mit Aether, vermischt den Auszug mit Wasser und destillirt den Aether ab. Sobald er abdestillirt ist, erhitzt man bis zum Kochen, decantirt das Flüssige noch ganz heiss und lässt erkalten, wobei sich das

Plumbagin absetzt. Dann giesst man die decantirte Flüssigkeit auf die in der Retorte zurückgebliebene schwarze Masse zurück, erhitzt aufs Neue, und fährt auf diese Weise so lange fort, als sich aus der immer siedend abgegossenen Flüssigkeit beim Erkalten noch Plumbagin absetzt. Es wird nun in Alkohol oder Aether wieder aufgelöst, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen; allmälig setzt sich dabei das Plumbagin in Gruppen ab, die aus verlängerten Pyramiden oder aus dünnen Prismen zusammengesetzt sind, welche Form aber nur unter dem Microscop zu erkennen ist. Das krystallisirte Plumbagin ist glänzend gelb, oder orangegelb. Es schmeckt anfangs süsslich, dann aber scharf und brennend. Es schmilzt in gelinder Wärme und wird beim Erkalten krystallinisch. In stärkerer Hitze wird es theilweise sublimirt, der grösste Theil wird dabei aber unter Rücklassung metallisch glänzender Kohle zersetzt. Die Producte seiner trocknen Destillation enthalten kein Ammoniak. Kaltes Wasser löst nur wenig davon auf, färbt sich aber damit gelb. Besser löst es sich in kochendem Wasser, und fällt beim Erkalten aus der Lösung in gelben Flocken wieder nieder. Auf Pflanzenfarben ist es ohne Wirkung. In Alkohol und Aether ist das Plumbagin sehr auflöslich. Mit concentrirten Säuren bildet es Lösungen, woraus es durch Wasser gefällt wird, aber die Ausfällung ist nicht vollständig, weil es von verdünnten Säuren mehr aufgelöst wird, als vom Wasser. Alkalien lösen es leicht und färben es roth; durch Säuren wird es wieder gelb. Das Plumbagin ist gegen Basen so empfindlich, dass es nicht allein durch Thonerdehydrat geröthet wird, sondern auch in einer Lösung von basischem essigsauren Bleioxyd nach einiger Zeit eine carmoisinrothe Verbindung bildet, die niederfällt.

Der zweite merkwürdige Körper, welcher in der Bleiwurzel vorkommt, ist ein besonderes Fett, welches eine bleigraue Farbe hat, von der die Wurzel ihren Namen hat. Dieses Fett bleibt zurück, wenn man alles Plumbagin in kochendem Wasser aufgelöst hat. Es färbt die Hände bleigrau, und diese Färbung widersteht dem Waschen mit Wasser. Bis jetzt ist dieses Fett wenig untersucht worden.

*Polygala Senega.* Die Senega-Wurzel enthält nach

Gehlen's Analyse: ein weiches Harz 7,5, einen Stoff, der nachher *Senegin* genannt worden ist, 6,15, einen süsslich und zugleich scharf schmeckenden Extractivstoff 26,85, Gummi mit etwas Pflanzeneiweiss 9,5, Holzfaser 46,0 (Verlust 4,0). Zur Gewinnung des Senegins, welches man für den eigentlich wirksamen Bestandtheil der Wurzel hält, wird die zerhackte Wurzel so lange mit Weingeist digerirt, als dieser noch etwas auszieht. Diese Auflösung wird bis zu 1/6 Rückstand abdestillirt. Man erhält dabei gewöhnlich ein ölartiges, auf der Auflösung schwimmendes Liquidum. Es wird alles zusammen eingetrocknet, zerstossen und dann mit Aether macerirt, so lange dieser noch etwas auszieht. Derselbe nimmt ein weiches Harz, welches nach dem Abdestilliren des Aethers zurückbleibt. Es ist rothbraun, schmierig, leicht schmelzbar, es riecht wie die Wurzel und schmeckt bitter, aber wenig scharf. In Alkohol, Aether, Terpenthinöl und Baumöl ist es leichtlöslich, die Auflösung in Alkohol röthet das Lackmuspapier. Von Salpetersäure wird es unbedeutend angegriffen. Von kaustischem Natron wird es mit rothbrauner Farbe aufgenommen. — Das vom Aether nicht Aufgelöste wird mit Wasser behandelt, welches einen süsslich und zugleich scharf schmeckenden Extractivstoff auflöst. Das, was unaufgelöst bleibt, ist Senegin. Es ist nun aufgequollen, graulich, kleisterartig und wird gut mit Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen ist es durchscheinend, braun, hart und spröde. Es hat einen scharfen und reizenden Geschmack, der sich besonders hinten im Halse zu erkennen gibt, und für die Senegawurzel characteristisch ist. Von Alkohol wird es aufgelöst, und besser von verdünntem, als von concentrirtem, welche Auflösung Lackmuspapier röthet. Wasserfreier Alkohol, im Kochen damit gesättigt, setzt beim Erkalten einen Theil des Aufgelösten ab. Von Aether oder von fetten und flüchtigen Oelen wird es nicht aufgelöst. Im Wasser ist es ganz unauflöslich, von dem es jedoch, wenn es mit den übrigen Bestandtheilen der Wurzel vermischt ist, in bemerkbarer Menge aufgenommen wird. Desshalb wird bei der Bereitung des Senegins ein Theil davon im Extract aufgelöst, welches davon seinen scharfen Geschmack bekommt. Das Senegin schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern bläht sich auf, raucht und entzündet sich, wobei es wie

gebrannter Weinstein riecht und eine poröse Kohle hinterlässt. Von kaustischem Natron wird es zu einer klaren braunen Flüssigkeit aufgelöst. Salpetersäure löst dasselbe in der Wärme auf, und bei einer gewissen Concentration gelatinirt diese Auflösung. Trommsdorff d. ä. fand, dass das Senegin mit Wasser eine trübe schäumende Lösung gibt, die beim Aufkochen klar wird. Sie wird stark und mit schmutzig grüner Farbe durch Galläpfeltinctur gefällt. Trommsdorf hat die Rinde der Wurzel besonders analysirt und darin gefunden:

| | |
|---|---|
| Wachsartiges Fett | 0,746 |
| Weiches, mit Fett vermischtes Harz | 5,222 |
| Scharfes Harz | 4,552 |
| Senegin | 33,570 |
| Aepfelsaures Kali | 1,865 |
| Saure äpfelsaure Kalkerde | 0,671 |
| Mit Salzen verunreinigtes Gummi | 5,968 |
| Pectin | 10,444 |
| Pflanzenfaser | 34,316 |
| Verlust | 2,648 |
| | 100,002 |

Peschier fand bei einer Untersuchung der Senegawurzel zwei, in Alkohol ungleich leichtlösliche Harze, Gummi, einen gelben Farbstoff, Inulin, einen gelblichen Körper, den er für eine Pflanzenbasis hielt, Salze von Kali und Eisenoxyd mit einer Säure, welche er für neu hielt und *Polygalasäure* nannte, phosphorsaure Kalkerde, Pflanzenfaser und endlich zwei Substanzen, die er *Polygalin* und *Isolusin* nannte. Diese Substanzen scheinen aber nichts anders zu sein, als Senegin im verschiedenen Zustande der Reinheit. Das Polygalin besass den scharfen Geschmack des Senegins, gab eine trübe, schäumende Flüssigkeit sowohl mit warmem als mit kaltem Wasser. Getrocknet war es schwefelgelb. Das Isolusin, so genannt von *ισος*, gleich, und *λυω*, ich löse, aus dem Grunde, weil es in Wasser und Alkohol gleich löslich war, war im trocknen Zustand glänzend, liess sich nach dem Erhitzen in Fäden ziehen, und schmeckte scharf und bitterer als Polygalin.

*Polygala virginea.* Diese Wurzel, die bis jetzt noch nicht allgemein in der Medicin gebraucht wird, ist von Feneulle analysirt worden; da aber sein Verfahren nicht mit dem von Gehlen analog war, so lässt sich zwischen der Zusammensetzung dieser beiden Wurzeln keine Vergleichung anstellen, und aus Feneulle's Resultat nicht entscheiden, ob diese Wurzel Senegin enthält, oder nicht. Feneulle fand darin: ein bitteres Extract, das er für den hauptsächlich wirksamen Bestandtheil hält, einen gelben Farbstoff, Pflanzeneiweiss, Gummi, ein flüchtiges und ein fettes Oel, Gallertsäure und Salze von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salzsäure und Aepfelsäure, mit Kalk und Kali zur Basis. Der Extractivstoff wurde erhalten, indem das Decoct der Wurzel mit Bleizucker gefällt, filtrirt, das überschüssige Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt, zum Extract abgedampft und dieses mit Alkohol behandelt wurde, welcher Gummi unaufgelöst liess. Nach Abdampfung des Alkohols bleibt ein gelbbraunes, bitteres, in der Luft feucht werdendes Extract zurück, welches in allen Verhältnissen in Alkohol und Wasser unauflöslich ist, bei der Destillation kein Ammoniak gibt, und von Bleiessig, Quecksilbersublimat, salpetersaurem Quecksilber, schwefelsaurem Eisenoxyd und Galläpfelinfusion gefällt wird.

Eine spätere Untersuchung von Quevenne hat gezeigt, dass diese Wurzel dieselben Bestandtheile enthält, wie die vorhergehende. Quevenne's Arbeit hat das Verdienst, das Senegin besser isolirt zu haben, als irgend einer vor ihm; aber er hat die relativen Verhältnisse der Bestandtheile nicht bestimmt.

Er gibt folgende Bestandtheile an: Senegin, gelbes, sehr bitteres Extract, Gummi, Eiweissstoff, eisengrünende Gerbsäure, Pectin, fettes Oel, welches eine flüchtige fette Säure enthält, wachsartiges Fett; und in der Asche: kohlensaures, phosphorsaures, schwefelsaures Kali und Chlorkalium, kohlensaure, schwefelsaure und phosphorsaure Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Eisenoxyd und Kieselerde. Nach ihm enthält die Wurzel keine Aepfelsäure, aber er hat nicht ausgemittelt, mit welcher Säure die kohlensauren Basen in der unverbrannten Wurzel verbunden gewesen sind.

Seine Art, das *Senegin* darzustellen, ist folgende: Die Wurzel wird mit Wasser ausgekocht, die Decocte werden abgedampft, mit Bleizucker gefällt, filtrirt, durch Schwefelwasserstoff von Bleioxyd befreit, filtrirt, zur Extractconsistenz abgedunstet und dieses Extract mit Alkohol behandelt. Dabei bleibt Gummi und ein Kalkerdesalz mit einer vegetabilischen Säure ungelöst. Dann wird der Alkohol abdestillirt und der Rückstand, welcher braun und extractähnlich ist, mit Aether behandelt, durch welchen eine braune, bittere Substanz ausgezogen wird. Das, worauf der Aether nicht mehr wirkt, ist gelb. Es wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Bleiessig gefällt, der Niederschlag mit Wasser wohl ausgewaschen, mit Schwefelwasserstoff zersetzt, hierauf gelinde erhitzt, bis das Schwefelblei sich abzuscheiden anfängt, dann wird die Flüssigkeit abfiltrirt und zur Trockne verdunstet. Das Schwefelblei wird auch getrocknet. Beide werden, aber jedes für sich, mit Alkohol ausgekocht, der Alkohol siedend abfiltrirt, worauf sich das Senegin daraus beim Erkalten als ein weisses Pulver absetzt. Der Alkohol, woraus sich das Senegin abgesetzt hat, wird grossentheils abdestillirt, worauf aus dem Rückstand beim Erkalten sich noch mehr Senegin abscheidet. Ist das abgesetzte Senegin nicht farblos, so muss es aufs Neue aufgelöst und die Lösung mit Blutlaugenkohle digerirt werden.

In diesem Zustande ist das Senegin weiss, pulverförmig, geruchlos, schmeckt anfänglich unbedeutend und hierauf scharf, mit Hervorbringung des eigenthümlichen Gefühls hinten im Schlunde, welches dem Decocte der Senega eigenthümlich ist. Sein Staub erregt Niesen. An der Luft wird das Senegin nicht verändert. Es erträgt nahe an + 200°, bevor es sich zu zersetzen anfängt, und liefert bei der trocknen Destillation kein Ammoniak. Von kaltem Wasser wird es sehr langsam aufgelöst, rascher aber von kochendem. Die Lösung röthet Lackmuspapier schwach, und es ist unentschieden, ob dieses nicht von der Einmischung einer fremden Säure abhängt. Beim Schütteln schäumt sie; beim Verdunsten lässt sie das Senegin in Gestalt von Blättchen zurück, welche jedoch nicht im Mindesten krystallinisch sind. Die Lösung im Wasser verdirbt nicht und wird nicht gefärbt. Alkohol löst es ebenfalls, und beim Kochen so viel, dass beim

Erkalten ein grosser Theil pulverförmig wieder niederfällt. In Aether, fetten und flüchtigen Oelen ist es unlöslich. Es verbindet sich mit Alkalien und Salzbasen im Allgemeinen und die Verbindungen nehmen eine in's Grüne ziehende Farbe an. Mit den alkalischen Erden liefert es basische, unlösliche Verbindungen, die gefällt werden können. Die mit Senegin gesättigte Kaliverbindung fällt die meisten Metallsalze, mit Ausnahme von Quecksilberchlorid und den Salzen von Platin, Gold und Antimon. Durch Schwefelsäure wird das Senegin roth, es löst sich dann allmälig mit rother Farbe darin auf, wird aber darin violett bis farblos. Ob das Senegin dabei verändert werde, ist nicht untersucht worden. Salpetersäure liefert damit Oxalsäure und eine gelbe, bittere Substanz. Die Verbindungen mit Alkalien trocknen zu einem durchscheinenden, firnissartigen Körper ein. Quevenne hat es *Acide polygalique* genannt und hält es für eine Säure, was es jedoch nicht mehr ist, als Zucker oder Gummi. Wir nehmen daher diese Benennung nicht an.

Die *gelbe bittere Substanz*, welche der Aether aus dem Wasserextract, woraus das Senegin bereitet wird, auszieht, hinterbleibt nach Verdunstung des Aethers in dünnen, braungelben Blättchen, ist geruchlos, schmilzt bei + 160°, liefert bei der trocknen Destillation kein Ammoniak, kann in offener Luft angezündet werden, brennt mit rusender Flamme und Rücklassung einer aufgeschwollenen Kohle. Im Wasser ist sie schwerlöslich, in Alkohol und Aether aber leichter löslich; auch ist sie etwas in fetten und flüchtigen Oelen auflöslich. Von Alkalien wird sie mit schön gelber Farbe aufgelöst und diese Lösungen geben mit Metallsalzen Niederschläge von allerlei Farben. Schwefelsäure löst sie mit dunkelrother, schmutziger Farbe auf, verschieden von der, welche mit Senegin dadurch entsteht.

Aus dem fetten Oel erhielt er eine flüchtige, fette Säure, die er *Acide virginéique* genannt hat, welche aber, im Fall sich ihre Eigenthümlichkeit bestätigen sollte, einen weniger unpassenden Namen zu erhalten verdiente. Sie wird aus dem fetten Oel abgeschieden, theils durch Kochen mit Wasser, wobei ein Theil überdestillirt, theils durch Erhitzung des Oels in einem Destillationsgefäss bis + 200°, wobei sie in

die Vorlage übergeht, und theils durch Verseifung und Destillation der Seife mit Wasser und einer stärkeren Säure, indem sie dann mit Wasser überdestillirt. Im concentrirten Zustande bildet sie ein hyacinthgelbes (?) Oel von starkem und widrigen Geruch und beissend scharfem Geschmack, und hinterlässt auf der Zunge einen weissen Fleck. Sie röthet stark das Lackmus. Von Wasser wird sie etwas, von Alkohol und Aether aber leicht aufgelöst. Ihre Lösung in Alkohol gibt mit schwefelsaurem Eisenoxyd einen grauen Niederschlag, während die Flüssigkeit rosenroth wird. Essigsaures Bleioxyd wird dadurch mit weisser, und essigsaures Kupferoxyd mit graugrüner Farbe gefällt. Schwefelsäure schwärzt und zerstört sie.

*Polypodium vulgare.* Das Engelsüss enthält einen eigenen süssen Stoff, der, nebst einigen anderen Verhältnissen dieser Wurzel, schon B. VI. p. 446 angeführt ist. Eine Infusion dieser Wurzel gibt, nach Desfosses, nachdem sie die Weingährung erlitten hat, Mannazucker, wenn man sie abdampft, den Rückstand mit Alkohol auszieht und diese Auflösung freiwillig verdunsten lässt. Ich habe hier nur noch hinzuzufügen, dass Pfaff darin, ausser dem süssen Stoff, noch Gummi, Gerbsäure und ein weiches, scharf schmeckendes Harz und Holzfaser gefunden hat. Nach Desfosses und Fontana ist in dieser Wurzel eine nicht unbedeutende Portion Viscin oder Vogelleim enthalten, welches zum Vogelfang daraus bereitet werden kann.

*Rheum palmatum*, *compactum*, *undulatum* u. a. Species. Die Rhabarberwurzel ist mit grosser Genauigkeit zuerst von Schrader analysirt worden, welcher in einer russischen Rhabarber fand: Harz 4,8, Rhabarberbitter 26,4, Gummi 12,8, Holzfaser 49,5, oxalsauren Kalk 4,5 (Verlust 2).

In der Wurzel von Rheum palmatum fand er: Harz 2,8, Rhabarberbitter 24,0, Gummi 14,8, oxalsauren Kalk 9,0, Holzfaser 47 (Verlust 2,4).

Brandes fand in der Wurzel von Rheum palmatum: Harz 10,0, Rhabarberbitter, verunreinigt durch Gerbsäure und Galläpfelsäure, 26,0, Gummi 31, Holzfaser 16,3, äpfelsauren Kalk 6,5, phosphorsauren Kalk 2,0, Wasser 8,2.

Hornemann hat die folgenden Rhabarbersorten analysirt und darin gefunden:

| | Russische Rhabarber. | | Englische Rhabarber. | | Rhaponti-kawurzel. |
|---|---|---|---|---|---|
| Rhabarberbitter | 16,042 | — | 24,375 | — | 10,156 |
| Gelbe färbende Materie | 9,583 | — | 9,166 | — | 2,187 |
| Gerbsäurehaltiges Extract | 14,687 | — | 16,458 | — | 10,416 |
| Gerbsäureabsatz | 1,458 | — | 1,249 | — | 0,833 |
| Pflanzenschleim | 10,000 | — | 8,333 | — | 3,542 |
| Durch Kali aus der Pflanzenfaser gezogene Materien | 28,333 | — | 30,416 | — | 40,209 |
| Oxalsäure, durch Kali ausgezogen | 1,042 | — | 0,833 | — | — |
| Pflanzenfaser und unlöslichen Rückstand | 13,583 | — | 15,416 | — | 8,542 |
| Feuchtigkeit | 3,333 | — | 3,125 | — | 6,043 |
| Rhaponticin | — | — | — | — | 1,043 |
| Stärke | — | — | — | — | 14,583 |
| Verlust | 0,939 | — | 0,629 | — | 1,447 |

Herberger hat die Rhabarberwurzel mit folgendem Resultat analysirt:

| | |
|---|---|
| Wachs | 0,40 |
| Fett | 1,40 |
| Harz | 11,80 |
| Schwerlösliches Extract | 2,80 |
| Eisenschwärzende Gerbsäure | 0,80 |
| Bittere Substanz | 23,20 |
| Gummi, Pflanzenschleim und Zucker | 5,20 |
| Stärke | 1,40 |
| Aepfelsaure und phosphorsaure Salze von Kali und Kalkerde | 1,20 |
| Oxalsaure Kalkerde | 5,00 |
| Pflanzenfaser, flüchtiges Oel und Verlust | 43,60 |
| Asche | 3,20 |
| | 100,00 |

Eine spätere Analyse von Brandes hat ein hiervon sehr abweichendes Resultat gegeben, nämlich:

| | |
|---|---|
| Rheïn (Rhabarbersäure von Br.) | 2,0 |
| Unreines, Harz, Gerbsäure und Gallussäure enthaltendes Rheïn | 7,5 |
| Gallussäure | 2,5 |
| Gerbsäure | 9,0 |

| | |
|---|---|
| Färbender Extractivstoff | 3,5 |
| Schleimzucker | 11,0 |
| Stärke und Pectin | 4,0 |
| Gummiartiger, mit Kali ausgezogener Extractivstoff | 14,4 |
| Pectinsäure | 4,0 |
| Saure äpfelsaure und saure gallussaure Kalkerde | 0,7 |
| Gallussaure Kalkerde | 0,4 |
| Oxalsaure Kalkerde | 11,0 |
| Schwefelsaures Kali und Chlorkalium | 1,5 |
| Phosphorsaure Kalkerde mit Eisenoxyd | 0,5 |
| Kieselerde | 1,0 |
| Pflanzenfaser | 25,0 |
| Wasser | 2,0 |
| | 100,0 |

Henry hat die Wurzel von *Rheum australe* analysirt, sie war in Frankreich gewachsen und zeichnete sich durch einen ausserordentlich grossen Gehalt von Pectin aus, welches Henry für eine Folge des für die Wurzel weniger günstigen Clima's hält. Er fand:

| | |
|---|---|
| Rheïn, vermuthlich mit Harz vermischt | 7,3 |
| Spuren eines fetten Oels | — |
| Ein eigenthümliches bitteres Extract, *Carpopicrite rhabarbarine* | 14,0 |
| Gerbsäureabsatz | 5,0 |
| Gerbsäure, Gallussäure, Extractivstoff, Gummi, saure äpfelsaure Kalkerde und Spuren von Zucker | 1,6 |
| Stärke | 2,0 |
| Oxalsaure Kalkerde | 3,3 |
| Pectin und Pectinsäure | 46,0 |
| Eiweiss, Pflanzenfaser und Feuchtigkeit | 20,3 |
| | 99,5 |

Bei keiner dieser Analysen hat man auf den widerwärtig riechenden Stoff der Rhabarber besondere Rücksicht genommen. Wird, nach Hornemann, die Wurzel von Rheum raponticum mit Wasser ausgezogen und dieses zum Extract abgedampft, so lässt dieses, beim Vermischen mit Wasser, einen gelben, pulverigen Stoff fallen, den man mit kaltem Wasser oder schwachem Alkohol auswäscht und dann in kochendheissem, wasserfreien Alkohol auflöst, woraus er beim

beim Erkalten in gelben Schuppen niederfällt oder sich beim freiwilligen Verdunsten krystallinisch absetzt. Derselbe ist ohne Geschmack und Geruch, in kaltem Wasser, Aether und flüchtigen Oelen unauflöslich, aber auflöslich in 24 Th. kochenden Wassers und in 2 Th. wasserfreien Alkohols. Die Auflösung reagirt weder sauer noch basisch. Er scheint viel Stickstoff zu enthalten und hinterlässt beim Glühen eine stickstoffhaltige, schwer verbrennbare Kohle. Hornemann nennt diesen Stoff *Rhaponticin*. Neuerlich hat Vaudin angegeben, dass wenn man Rhabarberpulver mit Aether digerirt, dieser einen rothgelben, in Wasser schwerlöslichen Stoff ausziehe, der sich mit rother Farbe in Alkohol, mit gelber in Aether auflöst, und durch Anwendung einer hinreichenden Menge Wassers sich auch in diesem vollständig auflöst. Er ist geruchlos, hat einen schwach bitteren Geschmack, und seine Auflösungen werden von Alkali rosenroth und von Säuren blasser gelb. Diese Substanz wird nicht von Salpetersäure zerstört; man kann daher Rhabarber in dieser Säure auflösen, zur Syrupconsistenz abdampfen, wobei die übrigen Bestandtheile zerstört werden, und jenen Stoff dann durch Wasser aus der sauren Auflösung niederschlagen, und die anhängende Säure durch kaltes Wasser auswaschen. Vaudin nennt diesen Stoff *Rheïn*. Er unterscheidet sich von dem Rhaponticin durch seine Auflöslichkeit in Aether; wenn anders die Unlöslichkeit des letzteren richtig beobachtet ist, so wie dadurch, dass letzteres bei der trocknen Destillation Ammoniak geben soll.

Das Rheïn ist späterhin der Gegenstand ausführlicher Untersuchungen von Brandes und Geiger gewesen. Der letztere schlug vor, es Rhabarberin zu nennen, aber es ist kein Grund vorhanden, den einmal angenommenen Namen Rheïn zu ändern.

Brandes und Geiger haben verschiedene Bereitungsmethoden angegeben, die sich jedoch in der Hauptsache auf die von Vaudin angeführten Eigenschaften des Rheïns gründen. Geiger's Methode liefert am meisten, — bis zu Unze vom Pfunde, — aber sie ist sehr langwierig.

1) Die Methode von Brandes beginnt mit der Extraction der Wurzel mit Aether in dem Robiquet'schen Extractions-Apparate (Th. VI. Fig. 15). Dann wird der Aether abdes-

tillirt, so dass davon nur wenig im Rückstande bleibt, und die Flüssigkeit hingestellt, wobei sich kleine, braungelbe Krystallkörner absetzen; diese befreit man durch Pressen von der Mutterlauge, und löst sie dann in kochendem, 75-procentigem Alkohol auf; beim Erkalten scheiden sie sich nun in reinerer Gestalt aus. Durch ein oder mehrmaliges Auflösen und Umkrystallisiren erhält man das Rheïn völlig rein.

2) Geigers Methode besteht darin, dass man die Wurzel mit Alkohol auszieht, den Alkohol wieder abdestillirt, den Rückstand mit Wasser bis zur starken Trübung anrührt, mit ziemlich viel Salpetersäure vermischt und unter öfterem Umrühren 4 Monate lang an einen temperirten Ort hinstellt. Nach dieser Zeit, wo die meisten der Isolirung des Rheïns hinderlichen Substanzen zerstört worden sind, mischt man so lange Wasser hinzu, bis dadurch keine Trübung mehr entsteht, worauf man das Gefällte, worin das Rheïn enthalten ist, auf einen Filter sammelt und daraus die Säure auswäscht. Nach dem Trocknen behandelt man es bis zur völligen Erschöpfung mit Aether; hierbei wird eine dunkelgelbe Flüssigkeit erhalten, die man mit ein wenig frisch gefällten Bleioxyds vermischt, welches daraus alle Gerbsäure aufnimmt, wobei jedoch nicht verhindert werden kann, dass sich nicht auch Rheïn damit verbindet, wodurch es eine rothe, und in Berührung mit Luft eine violette Farbe annimmt. Die Aetherlösung enthält indessen jetzt den reinen Farbstoff. Der grösste Theil des Aethers wird abdestillirt, und der Rückstand auf einer flachen Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Rheïn in hochgelben Krystallkörnern von ausgezeichneter Schönheit anschiesst, welche sich aber an den äussern Rändern der Flüssigkeit etwas ins Purpurrothe ziehen. Aus dem Bleioxyde kann mit neuem Aether noch viel Rheïn ausgezogen werden. Zwischen den so erhaltenen Krystallkörnern bemerkt man mit einem Microscop kleine, durchscheinende, fast farblose Blättchen. Aber diese verhalten sich wie Rheïn, und scheinen sich durch nichts anderes zu unterscheiden, als durch eine, durch deutlichere Auskrystallisirung bewirkte grössere Dichtigkeit. Zersetzt man das roth gefärbte Bleioxyd mit Aether und wenig Schwefelsäure, so erhält man noch mehr Rheïn, welches

eben so rein ist, wie das vorhergehende; dabei bleibt die Verbindung der Schwefelsäure mit der Gerbsäure ungelöst zurück, und es scheint, als könne die Digestion der Bleiverbindung mit blossem Aether erspart werden.

Die Masse, welche der Aether ungelöst zurücklässt, wird zu Pulver zerrieben, und mit einem Gemische von drei Theilen Wasser und einem Theil Salpetersäure behandelt, welche letztere dabei zersetzt wird; die Einwirkung unterstützt man gegen das Ende durch Wärme, bis die Salpetersäure keine Wirkung mehr ausübt. Wird das dabei ungelöst Gebliebene auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und mit Aether und Bleioxyd, wie zuvor, behandelt, so erhält man eine neue Portion von Rheïn. Diese Operationsmethode gründet sich auf die Löslichkeit des Rheïns in Aether und seine Eigenschaft, durch Salpetersäure nicht zerstört zu werden.

Das Rheïn besitzt folgende Eigenschaften: Es bildet kleine Körner oder warzenförmige Auswüchse, welche beim Trocknen ein nicht krystallinisches Pulver hinterlassen, das eine intensivere gelbe Farbe hat, als die Rhabarber selbst. Es ist geruch- und geschmacklos. Im trockenen Zustande ist es an der Luft unveränderlich. Es schmilzt beim Erhitzen zuerst ohne Zersetzung zu einer klaren, gelben Flüssigkeit, färbt sich aber dann rothbraun und wird verkohlt, wobei sich aber kein Ammoniak erzeugt. Uebrigens kann es theilweise sublimirt werden. Es gibt einen gelben Rauch, welcher sich an kälteren Theilen zu einem gelben Anflug verdichtet, worin oft krystallinische Theile entdeckt werden. Es ist sehr schwerlöslich in Wasser; kaltes Wasser löst ungefähr $^1/_{1000}$ auf, und färbt sich damit schwach gelb. Kochendes Wasser löst doppelt so viel auf, und färbt sich dadurch dunkler gelb. Alkohol von 75 Procent löst sehr wenig davon auf, und in der Kälte ein wenig mehr als in der Wärme. Von wasserfreiem Alkohol bedarf es 112 Theile in der Siedhitze, in der Kälte aber 480 Theile zur Auflösung. Diese Lösungen röthen Lackmus. In Terpenthin- und Mandelöl löst es sich in der Kälte wenig, aber in grösserer Menge, wenn man es damit kocht. Schwefelsäure und Salpetersäure färben es dunkelroth und lösen es auf; Wasser fällt es daraus aber unverändert und ohne einen Säuregehalt

aus. Salpetersäure kann darüber abdestillirt werden, ohne dass dabei irgend eine Veränderung bewirkt wird. Mit Salzbasen bildet es schöne rothe Verbindungen; die Verbindungen mit den Erden und Metalloxyden werden durch doppelte Zersetzung aus den Verbindungen des Rheïns mit Alkalien dargestellt. Sie sind unlöslich, und die mit Metalloxyden verschieden gefärbt. Kupferoxyd gibt z. B. eine violette Verbindung, die an der Luft fast wie Kornblumen blau wird. Uebrigens sind diese Verbindungen nicht näher untersucht. Nach Geiger's Versuchen ist das Rheïn der wirksame Bestandtheil der Rhabarberwurzel, und ist in einer Infusion derselben dadurch aufgelöst enthalten, dass es sich vermittelst anderer Bestandtheile der Wurzel in einer auflöslichen Verbindung darin befindet.

Inzwischen muss man sich wirklich wundern, dass bei der grossen Sorgfalt, die auf die Ausscheidung des Farbstoffs dieser Wurzel verwandt worden ist, der eigenthümliche so characteristisch bittere Bestandtheil derselben im isolirten Zustande noch unbekannt ist, in so fern das, was nach Pfaff unter dem Namen *Rhabarberbitter* erwähnt wurde, und was in den Analysen unter dem Namen *bittere Substanz* aufgenommen ist, wahrscheinlich ein Gemenge von mehreren, in Wasser löslichen Bestandtheilen der Wurzel ist. Peretti hat aus der Rhabarberwurzel auf folgende Weise eine bittere Substanz ausgeschieden. Man bereitet aus der Wurzel ein Decoct, filtrirt dieses, und entfärbt es mit Blutlaugenkohle, die neben Rheïn den bitteren Stoff ausfällt. Die Kohle wird mit Wasser gewaschen, getrocknet und mit Alkohol ausgezogen, in welchem sich der bittere Stoff und etwas Rheïn auflösen. Der Alkohol wird mit wenig Wasser vermischt und dann abdestillirt. Dann wird der Rückstand getrocknet und mit Aether behandelt; dieser hinterlässt Extractabsatz, und nach seiner Verdunstung bleibt eine weiche, gelbliche Masse zurück, während das Rheïn an den Rändern anschiesst. Das Rheïn wird mit Baumwolle, die in etwas Alkohol getaucht ist, weggenommen. Die weiche Masse wird mehrere Male mit destillirtem Wasser geknetet, dann in wenig Aether aufgelöst und diese Lösung verdunstet. Man erhält dann eine durchscheinende, hellgelbe, harte und leicht pulverisirbare Masse. Sie klebt an die Zähne, wenn sie gekaut wird und

hinterlässt darauf im Munde einen bitteren Geschmack. Sie ist unlöslich im Wasser, auch wenn dieses mit einer Säure vermischt wird. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst. Die Lösung in Alkohol schmeckt höchst bitter und wird durch Wasser milchig getrübt.

*Rumex obtusifolius (R. acutus).* Die Wurzel dieser Pflanze wird in dem Droguerichandel *Radix lapathi acuti*, Grindwurzel, genannt. Sie ist von Herberger mit folgendem Resultat analysirt worden:

| | |
|---|---|
| Wachs und Fett | 1,40 |
| Harz | 0,40 |
| Eisengrünende Gerbsäure | 3,00 |
| Eine eigenthümliche Substanz, Lapathin | 11,80 |
| Extractivstoff, meist absatzartig | 17,40 |
| Gummi, Pflanzenschleim und Zucker | 16,00 |
| Stärke | 1,60 |
| Aepfelsaures, schwefelsaures und phosphorsaures Kali und Kalkerde | 1,80 |
| Oxalsaure Kalkerde | 0,80 |
| Schwefel | 0,20 |
| Pflanzenfaser, flüchtiges Oel, Wasser und Verlust | 45,60 |
| | 100,00 |

Herberger's Lapathin ist wahrscheinlich ein Gemenge von mehreren Substanzen. In trocknem Zustande ist es hart und firnissartig, schmeckt bitter, färbt den Speichel gelb, wird an der Luft etwas feucht, löst sich sowohl im Wasser als Alkohol, aber nicht in Aether und flüchtigen Oelen. Aus seiner Lösung in Wasser fällt Gallusaufguss gelbe Flocken. Die Lösung wird auch durch Chlor in Flocken gefällt. Von Alkalien wird sie braun, ohne durch Säuren wieder gelb zu werden. Der mit aufgeführte Schwefel soll in der Wurzel in einem solchen Zustande vorkommen, dass er bei der Analyse gelb und pulverförmig abgeschieden wird (?).

*Rubia tinctorum.* Die gepulverte Färberröthe oder der Krapp ist von Bucholz, John und Kuhlmann untersucht worden. Ersterer fand darin: ein *rothes Harz* 1,2, *Krapproth* 39,0, einen *rothbraunen Stoff*, der, nachdem die Wurzel zuerst mit Alkohol und hernach mit Wasser ausgezogen war, von kochendem Spiritus aufgelöst wurde und in kaus-

tischem Kali auflöslich war, 1,9, einen *scharfen Extractivstoff* 0,6, *rothbraunes Gummi* 9,0, röthliche *Holzfaser* 22,5, *Extractabsatz*, nur in Kali löslich, 4,6, pflanzensaures *Kalksalz* 1,8, Feuchtigkeit 12,0 (Verlust 7,4). Bei dieser Analyse nahm Bucholz den nicht unbeträchtlichen Zuckergehalt der Wurzel mit dem Krapproth zusammen. Das rothe Harz erhielt er folgendermassen: Die Wurzel wurde mit Alkohol ausgezogen und die Auflösung abdestillirt, wobei sie eine aufgequollene rothbraune Masse absetzte, die aus dem Harz, Krapproth und der flockigen rothen Substanz besteht. Sie wird zuerst mit Wasser ausgezogen, welches das Krapproth aufnimmt, hierauf mit kaltem Alkohol, der das, mit etwas Krapproth verunreinigte Harz auszieht. Nach Abdampfung des Alkohols wird der Rückstand mit Aether behandelt, worin sich das Harz auflöst, und nach dessen Verdunstung man es erhält. Es ist weich und hat eine gelbrothe Farbe. Beim Erhitzen riecht es nach Fett; von Kali wird es mit violetter, und von Ammoniak mit schön purpurrother Farbe aufgelöst. Alkohol löst dasselbe leicht zu einer gelblich rothen Flüssigkeit auf, die von Wasser unklar wird, ohne gefällt zu werden. — Nach John ist im Krapp enthalten: rothbraunes, wachsartiges *Fett* 1,0, rothes *Harz* 3,0, *Krapproth* 20,0, *Extractabsatz* 5,0, bräunliches *Gummi* 8,0, *Holzfaser* 43,5, *Weinstein* und *weinsaurer Kalk* 8,0, schwefelsaures Kali und Chlorkalium 2,0, phosphorsaure Kalkerde und Talkerde 7,5, Kieselerde 1,5, Eisenoxyd 0,5. Nach Kuhlmann, dessen Versuche über den Farbstoff schon pag. 128 erwähnt sind, enthält diese Wurzel ausser dem Farbstoff, der darin mit Aepfelsäure verbunden ist, gegen 16 Procent vom Gewicht der Wurzel Zucker und 3 Procent Gummi. Dieser Zucker scheint Traubenzucker zu sein, und lässt sich leicht in Weingährung versetzen; ausserdem fand er eine stickstoffhaltige Materie, ein bitteres Extract, ein riechendes Harz und Salze von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Aepfelsäure und Chlor mit Kalk und Kali.

Ausserdem enthält diese Wurzel Farbstoffe von mehrfacher Art, wie wir bereits S. 125 erwähnt haben, und neben diesen eine in den Wurzeln gewöhnlich vorkommende Pflanzensubstanz, die bei den Analysen aus dem Grunde übersehen worden ist, dass sie sich sowohl mit den Farbstoffen

als auch mit dem Absatz des Extractivstoffs vereinigt, in welchen Verbindungen sie aufhört, erkennbar zu sein, dadurch aber die Isolirung der Bestandtheile erschwert. Diese Substanz ist Pectin. Wenn man, wie bei den Farbstoffen des Krapps angeführt ist, den Farbstoff durch Kochen mit einer Lösung von Alaun auszieht, und hierauf den ausgefällten Farbstoff mit wasserfreiem Alkohol behandelt, so lange dieser noch etwas Farbstoff aufnimmt, so bleibt Pectin zurück, aber noch roth gefärbt durch Farbstoff, der daraus durch Alkohol nicht ausgezogen werden kann. Wird dieses dann mit Wasser, dem ein wenig Ammoniak beigemischt ist, übergossen, so verwandelt es sich nach einigen Stunden in saures pectinsaures Ammoniak, und schwillt zu einer klaren, röthlichen Gallert auf. Wird die Wurzel mit Alkohol von den Farbstoffen, und mit Wasser vom Extractivstoff befreit, und hierauf mit einer schwachen Lauge von kaustischem Kali gekocht, so erhält man eine dunkelbraune Auflösung, worin pectinsaures Kali und schwarzes Apothemkali enthalten ist, und woraus Säuren dunkle Flocken fällen, die aus Pectinsäure und Apothem bestehen. Wäscht man diese mit Wasser und übergiesst sie dann mit Wasser, zu dem man ein wenig Ammoniak gesetzt hat, so entsteht dasselbe pectinsaure Ammoniak, welches aber hier eine braune Gallert bildet. Der Krapp enthält ferner eine eigenthümliche extractähnliche Substanz, die in Aether löslich ist, eine andere, die in Aether unlöslich ist, sich aber sowohl im Wasser als Alkohol leicht auflöst, und dann eine andere, die sich schwieriger im wasserfreien Alkohol auflöst und aus diesem, wenn die Lösung in der Siedhitze gesättigt war, beim Erkalten in grauen Flocken wieder niederfällt, welche Flocken nach einiger Zeit auf dem Boden zu einer braunen zähen Masse zusammengehen. Der in der Wurzel enthaltene Zucker ist nur sehr schwer krystallisirt zu erhalten. Aus dem Extract des Krapps schiessen erst nach mehreren Monaten Körner an, die dem Traubenzucker ähnlich sind. Endlich enthält der Krapp ein in Alkohol unlösliches, in Wasser aber lösliches Extract, welches durch den Einfluss der Luft sehr bald in ein beinahe schwarzbraunes Apothem verwandelt wird, und welches die Ursache der schlechteren Farbennüancen ist, die entstehen, wenn es Gelegenheit hat, sich

auf der Waare, die gefärbt werden soll, zu befestigen. Dabei enthält die Wurzel Salze von Kalkerde und Kali mit vegetabilischen Säuren. Runge gibt an, dass darin zwei neue Säuren vorkommen, die jedoch noch nicht beschrieben worden sind, und wovon er die eine *Krappsäure*, die andere *Rubiaceensäure* nennt. Die letztgenannte ist farblos, wird aber blau, wenn sie mit Salzsäure erhitzt wird, indem sie in einen blauen Farbstoff übergeht, der indessen nicht zum Färben gebraucht werden kann. Die Menge der Kalksalze variirt nach dem verschiedenen Kalkerdegehalt der Erde, worin die Wurzel gewachsen ist. Der Krapp von Avignon enthält so viel Kalkerde, dass man aus seiner Asche 0,7 eines Proc. kohlensauren Kalk erhält. Dieser Gehalt an Kalkerde hat auf die Dauerhaftigkeit und Schönheit der Farbe einen so wesentlichen Einfluss, dass man nach Schlumberger von dem Elsasser Krapp nicht dasselbe Resultat erhält wie von dem Krapp von Avignon, wenn man nicht zum Färben ein natürliches, stark Kalkerde haltiges Brunnenwasser, oder ein mit Kreide vermischtes Wasser anwendet.

*Rubia munjith* oder *munjistha*, deren Wurzel unter dem englischen Namen *Mungeet* im Handel vorkommt, enthält nach Runge dieselben Farbstoffe, die in *Rubia tinctorum* vorkommen. Runge hat davon im Kleinen dieselben Färbungsresultate erhalten, wie von Krapp, was jedoch bei Färbungsversuchen im Grossen sich nicht bestätigen wollte.

*Saponaria officinalis.* Die Seifenkrautwurzel hat ihren Namen von einer eigenen Substanz, deren Auflösung in Wasser wie Seifenwasser schäumt. Sie ist von Bucholz untersucht, welcher darin fand: ein braunes, weiches *Harz* 0,25, das *schäumende Extract* 34, *Gummi* mit etwas *Pflanzenschleim* 33, *Holzfaser* 22,25, *Extractabsatz* 0,25, *Wasser* 13 (Ueberschuss 2,75). Das schäumende Extract ist *Saponin* genannt worden. Man erhält es, wenn man das mit Wasser bereitete Extract der Wurzel mit Alkohol auszieht, oder wenn man das Alkohol-Extract mit Wasser behandelt. Es kann auch durch Fällung des Decoctes mit Bleizucker, Befreiung der Auflösung von Blei durch Schwefelwasserstoff und Abdampfung zur Trockne erhalten werden. Völlig von den in Alkohol löslichen Salzen der Wurzel befreit, bekommt man es nicht. Es ist in fester Form braun,

durchscheinend, hart und spröde. Es schmeckt zuerst süsslich, hintennach aber erregt es, wie das Senegin, ein Brennen im Schlunde. Es röthet Lackmuspapier, vermuthlich von eingemischter freier Säure. Es ist sowohl in Wasser als in Alkohol löslich. Die Auflösung in Wasser schäumt wie Seifenwasser, nicht aber die Auflösung in Alkohol. In wasserfreiem Alkohol, Aether und flüchtigen Oelen ist es unauflöslich. Seine Auflösung wird durch Einwirkung der Luft brauner, absorbirt dabei Sauerstoff und verändert die Zusammensetzung. Auch von Chlor wird seine Farbe dunkler, und nach einigen Stunden setzen sich weisse, in Alkohol lösliche Flocken ab. Alkalien machen seine Farbe dunkler. Seine Auflösung wird nur von sehr wenigen Reagentien gefällt; die einzigen bis jetzt bekannten sind Bleiessig und Gerbsäure. Neutrale Eisenoxydsalze werden davon blass olivengrün gefärbt. — Braconnot fand im Extract des zu Ende der Blüthenzeit ausgepressten Saftes der Wurzel: Saponin mit etwas essigsaurem Kali 73,0, eine stickstoffhaltige, in Alkohol lösliche, in Wasser unlösliche Materie 27,5, eine weisse, nicht näher bestimmte Substanz 2,5 (Ueberschuss 3,0). Neuerlich hat Osborne angegeben, dass man aus dem Decoct der vor der Blüthe gesammelten Wurzel durch Abdampfen farblose, prismatische Krystalle erhalte, die höchst bitter schmecken, weder alkalische noch saure Charaktere haben, beim Erhitzen leicht schmelzen und bei stärkerer Hitze verkohlen. Diese krystallisirte Substanz bedarf zur Auflösung ihr doppeltes Gewicht Wassers, und ist auch in Alkohol und in Aether, nicht aber in Terpenthinöl auflöslich. Nach der Blüthe findet man sie nicht mehr in der Wurzel.

Unter dem Namen *Radix saponariae levanticae* kommt noch eine andere Wurzel im Handel vor. Sie kommt von *Gypsophila struthium*, und enthält ebenfalls Saponin. Diese Wurzel ist von Bley analysirt worden, welcher vorschlug, dem darin enthaltenen Saponin den Namen *Struthiin* zu geben, was jedoch nicht erforderlich ist, da es nach den damit angestellten Versuchen mit dem der Seifenwurzel identisch ist. Bley fand in der Wurzel:

| | |
|---|---|
| Zucker, wenig Gummi, schwefelsaures und äpfelsaures Kali und Chlorkalium . . . . . . . . . . | 12,0 |
| Blattgrün . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 1,5 |

| | |
|---|---|
| Durch Saponin und äpfelsaure Salze verunreinigtes Gummi | 13,2 |
| Eiweiss, im löslichen Zustand = 1,2, im coagulirten Zustand = 5,0 | 6,2 |
| Stärke, durch Kochen mit Salzsäure ausgezogen | 16,0 |
| Saponin | 0,8 |
| Harz, durch Fett verunreinigt | 7,0 |
| Pflanzenfaser | 15,0 |
| Wasser | 15,0 |
| Chlorkalium | 0,3 |
| | 97,0 |

Bley's Methode, das Saponin auszuziehen, ist folgende: Die zerstossene Wurzel wird mittelst Aether von Fett befreit und darauf mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen. Diese Lösung wird im Wasserbade bis zu einem geringen Rückstand abdestillirt, den man nacher vorsichtig in der Luft abdampft; beim Erkalten setzt er dann das Saponin in weissen Flocken ab, die wie geriebener Meerettig aussehen und nach dem Trocknen hellgelbe dünne Blätter bilden. Es ist ohne Geruch, hat einen süsslichen, schleimigen Geschmack, der hintennach scharf wird. Es ist nicht flüchtig; es ist entzündlich und verbrennt mit Flamme und brenzlichem Geruch. Von Wasser wird es vollständig aufgelöst und macht dasselbe, selbst in sehr geringer Menge, so schäumend wie eine Seifenauflösung. Für sich ist es sowohl in kaltem als in warmem absoluten Alkohol unlöslich, eben so in Aether. In wasserhaltigem Alkohol ist es etwas löslicher. Von Schwefelsäure wird es in der Wärme zersetzt; von Salzsäure nicht aufgelöst. Seine Auflösung in Wasser wird nicht von Jod, Kalkwasser, Sublimat, oxalsaurem Ammoniak, Bleizucker oder Galläpfelinfusion gefällt.

Bussy hat späterhin dieselbe Wurzel untersucht und die Uebereinstimmung des darin enthaltenen Saponins mit dem der Seifenwurzel genauer bestimmt. Zwischen Bley's und Bussy's Angaben findet sich die Verschiedenheit, dass Bussy zwar die Löslichkeit des Saponins in Alkohol mit dessen grösserer Concentration vermindert findet, dass es aber doch, nach seiner Angabe, etwas in wasserfreiem Alkohol löslich sei. Bussy fand, dass von $^1/_{1000}$ Saponin

das Wasser die Eigenschaft zu schäumen erlange. Auch fand er, dass, wiewohl seine Lösung nicht von Bleizucker gefällt werde, diess doch mit basischem essigsauren Bleioxyd der Fall sei. Mit 4 Theilen Salpetersäure von 1,33 wird, nach Bussy, 1 Theil Saponin wie Eiweiss coagulirt. Nachdem die mit Entwickelung von Stickoxydgas begleitete Einwirkung der Säure beendigt war, wurde eine gelbe, spröde Substanz erhalten, die nach der Auflösung in Alkohol in Krystallen anschoss, welche kohlensaures Alkali mit Brausen zersetzt, unter Bildung einer rothen Lösung (ähnlich also derjenigen, in welche das Mekonin durch Salpetersäure verwandelt wird). Ferner wurden erhalten 12½ Procent vom Gewicht des Saponins Schleimsäure, etwas Oxalsäure und eine gelbe nicht krystallisirende Säure. Bussy analysirte das Saponin durch Verbrennung, und erhielt 51,0 Kohlenstoff, 7,4 Wasserstoff und 41,6 Sauerstoff, bemerkt aber, dass dieses Resultat nur als eine Approximation zu betrachten sei, da keine constante Sättigungscapacität zu finden gewesen wäre.

Noch spätere Versuche über das Saponin und über die Einwirkung der Säuren und Alkalien auf dasselbe von Fremy haben gezeigt, dass das Saponin durch diese in einen schwach elektronegativen Körper verwandelt werde. Diesen Körper nennt er *Acide aesculique* aus dem Grunde, weil er zu seinen Versuchen das Saponin aus der Rosskastanie auszog. Die elektronegativen Eigenschaften dieses Körpers sind indessen so wenig auszeichnend, dass er kaum eine Säure genannt werden kann. Auf jeden Fall kann sie keinen anderen Namen als *Saponinsäure*, *Acidum saponinicum*, erhalten. Zu ihrer Darstellung löst man Saponin in schwacher kaustischer Kalilauge bis zur völligen Sättigung auf, und verdunstet die Lösung bis zur Trockne im Wasserbade. Das Saponin zerfällt dabei in zwei, mit dem Kali sich verbindende Substanzen, wovon die eine Verbindung in Alkohol löslich ist, die andere dagegen nicht. Die in Alkohol sich auflösende ist saponinsaures Kali. Aus dieser Lösung wird dann der Alkohol abgedunstet, der Rückstand in Wasser aufgelöst und das Kali mit einer Säure gesättigt, wobei die Saponinsäure niederfällt in Gestalt eines weissen Pulvers. Dieses Pulver ist unlöslich in kaltem Wasser, et-

was löslich in kochendem, ziemlich leicht löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether. Es schmilzt nicht eher, als bis es sich zersetzt, und liefert bei der trocknen Destillation kein krystallisirendes Product. Es soll kein chemisch gebundenes Wasser enthalten. Von Salpetersäure wird es in einen harzähnlichen Körper verwandelt. Fremy hat es analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 57,260 | — | 26 | — | 57,20 |
| Wasserstoff | 8,352 | — | 46 | — | 8,26 |
| Sauerstoff | 34,388 | — | 12 | — | 34,54 |

Atomgewicht = 3472. Als Säure ist es so schwach, dass es durch Kohlensäure ausgefällt wird. Seine neutralen Salze mit Alkalien reagiren alkalisch, die zweifach saponinsauren Salze verhalten sich aber gegen Pflanzenfarben vollkommen neutral. Die zweifach saponinsauren Salze sind schwerlöslich im Wasser, welches davon gallertartig wird; werden sie aber bis zur Sättigung in Alkohol von 66 Procent gelöst, so können sie krystallisirt erhalten werden. In wasserfreiem Alkohol sind sie nicht auflöslich. Die erwähnte, in Alkohol nicht lösliche Kali-Verbindung ist nicht untersucht worden.

*Scilla maritima.* Die Meerzwiebel enthält nach Vogel's Analyse: einen flüchtigen, *scharfen Stoff*, einen eigenen, in Wasser und Alkohol löslichen Extractivstoff, den er *Scillitin* nennt, etwas Zucker eingemengt enthaltend 35, *Gerbsäure* 24, *Holzfaser*, mit citronensaurem (richtiger *weinsaurem*) *Kalk* 30 (Verlust 5). Das Scillitin wird auf folgende Art erhalten: der aus frischen Meerzwiebeln ausgepresste Saft wird zum Extract abgedampft, dieses mit Alkohol ausgezogen, die Auflösung abgedampft und der Rückstand in Wasser aufgelöst. Die Gerbsäure wird aus dieser Auflösung durch Bleizucker niedergeschlagen, das überschüssig zugesetzte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt und darauf die Flüssigkeit filtrirt und abgedampft. Das Scillitin bleibt dann als eine farblose, spröde Masse, von harzähnlichem Bruch und einem höchst bitteren, hintennach süsslichen Geschmack zurück. Beim Erhitzen bläht es sich auf, und wird dann, mit dem Geruch nach verbranntem Zucker, zerstört. In der Luft wird es feucht, in Wasser löst es sich leicht zu einer schleimigen Flüssigkeit auf, und

mit Hülfe der Wärme ist es auch in absolutem Alkohol auflöslich. Diese Substanz bringt die medicinischen Wirkungen der Squilla hervor. — In dem von Vogel beschriebenen Scillitin ist indessen noch eine nicht unbeträchtliche Menge eines nicht krystallisirenden Zuckers enthalten, der sich, nach Tilloy, abscheiden lässt, wenn man das Scillitin in Alkohol auflöst und diese Auflösung mit Aether vermischt, wodurch der Zucker mit etwas Scillitin ausgefällt wird und reines Scillitin in der Flüssigkeit bleibt. Tilloy bereitet das Scillitin aus trockner Meerzwiebel auf die Art, dass er sie mit Alkohol macerirt, der abgegossen und grossentheils abdestillirt wird, worauf der Rückstand zur Syrupconsistenz abgedampft und mit Spiritus von 0,842 vermischt wird. Dieser lässt eine extractartige Masse zurück, die gut mit Spiritus ausgeknetet wird. Die Auflösung in Spiritus wird zum Extract abgedampft, dieses mit Aether behandelt, der ein dunkelgelbes festes Fett, von einem scharfen und bitteren Geschmack, zurücklässt, das in Wasser unlöslich, aber in allen Verhältnissen in Alkohol, Aether und Alkali auflöslich ist. Was von Aether ungelöst gelassen wird, behandelt man mit Wasser, welches das Scillitin in Gestalt einer flockigen, hellgelben Substanz in Menge abscheidet, die man auf das Filtrum bringt; in heissem Wasser erweicht es und geht zusammen und wird nach dem Erkalten spröde und braun. Es schmeckt äusserst scharf und bitter. Erhitzt schmilzt es, bläht sich auf, raucht und riecht zuerst aromatisch und dann urinös. In Alkohol löst es sich vollständig auf, nicht aber in Aether. Verdünnte Säuren wirken nicht darauf. Ein einziger Gran davon war hinreichend, einen grossen Hund zu tödten. Aus der gemeinschaftlichen Auflösung dieses Stoffs und des Meerzwiebelzuckers in Wasser, wie er nach Vogel's Methode erhalten wird, kann das Scillitin durch Kochen mit Blutlaugenkohle ausgefällt werden, wobei der Zucker farblos und ohne alle Schärfe in der Auflösung bleibt.

Landerer gibt an, aus frischen Meerzwiebeln eine Substanz ausgezogen zu haben, die krystallisirt erhalten werden könne, und die in der getrockneten Wurzel nicht enthalten sei. Nach ihm wird diese Substanz erhalten, wenn die frische Wurzel mit schwefelsäurehaltigem Wasser digerirt, darauf die bittere Flüssigkeit concentrirt, mit Kalkerde-

hydrat übersättigt und einige Tage in Ruhe gelassen wird. Dann wird die Kalkmasse abgeschieden, gewaschen, getrocknet und mit Alkohol von 0,833 behandelt. Der Alkohol nimmt einen bitteren, aber nicht scharfen Geschmack an. Der Alkohol wird grösstentheils wieder abdestillirt, worauf sich aus dem Rückstande beim freiwilligen Verdunsten kleine prismatische Krystalle absetzen, die jedoch von 18 Pfund frischer Wurzeln nicht mehr als 2½ Gran betragen. Diese Substanz reagirte auf Pflanzenfarben alkalisch und sättigte Säuren, schmeckte bitter, aber nicht scharf, knisterte zwischen den Zähnen, und war unlöslich in Wasser, aber auflöslich in 120 Theilen Alkohol. In fetten und flüchtigen Oelen war sie unlöslich. Mit Säuren bildete sie krystallisirende Verbindungen. Ihr phosphorsaures Salz krystallisirte in gelbbraunen Nadeln.

*Scorzonera hispanica.* Die Scorzonere enthält frisch, nach Juch, *Stärke* 9,0, *Harz* 3,0, in Wasser *lösliches Extract* 10,0, *Holzfaser* 46,0 und Wasser 32,0.

*Sium Sisarum.* Die Zuckerwurzel hat eine ähnliche Zusammensetzung, wie die gelben Rüben und die Pastinakwurzel. Drappier erhielt daraus 8 Proc. ihres Gewichts Rohrzucker.

*Smilax China.* Die Chinawurzel, welche durch die in Schweden von Osbeck eingeführte Winslöw'sche Heilmethode der Syphilis eine so häufige Anwendung bekommen hat, ist, so viel mir bekannt, noch nicht analysirt worden.

*Smilax Sarsaparilla.* Die Sarsaparillawurzel enthält, nach Canobbio's Analyse: ein scharfes, bitteres *Harz* 2,8, *gummiartiges Extract* 5,5, *Stärke* 54,2, *Holzfaser* 27,8 (Verlust 9;7). Sie enthält ferner eine geringe Menge flüchtiges Oel; 100 Pfund geben bei der Destillation ungefähr 1 Unze. Rose fand in dieser Wurzel Zucker.

Aus dieser Wurzel haben mehrere Chemiker nach einander und auf verschiedenen Wegen eine krystallisirende Substanz ausgezogen und jeder hat ihr einen verschiedenen Namen gegeben. Pallota nannte sie *Pariglin*, Folchi *Smilacin*, Thuebeuf *Salseparin*, und endlich Batka *Parillinsäure*. Diese Substanzen, welche nach den davon gegebenen Beschreibungen verschiedene Eigenschaften hatten,

sind von Poggiale genauer untersucht worden, welcher sie alle für eine und dieselbe Substanz erkannte, für welche wir den Namen Smilacin beibehalten wollen. Poggiale prüfte die zur Bereitung angegebenen Methoden und fand die von Thuebeuf als die beste. Dieser kocht die Wurzel mit warmem Alkohol aus, destillirt ⁷/₈ von der Tinctur ab, digerirt den Rückstand mit Thierkohle 24 Stunden lang, filtrirt noch warm und lässt es krystallisiren. Durch Wiederauflösung und Krystallisation erhält man es noch reiner. Werden die Mutterlaugen im Wasserbade zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit heissem Wasser ausgezogen, wobei Harz und Fett zurückbleiben, die Lösungen in Wasser eingetrocknet und der Rückstand mit Alkohol behandelt, so gibt dieser nach der Verdunstung noch mehr Smilacin.

Das Smilacin hat nach Poggiale folgende Eigenschaften: Es bildet eine weisse, pulverförmige Masse, welche, nach Auflösung in Alkohol und freiwilliger Verdunstung desselben, feine, nadelförmige Krystalle gibt, die farblos und, wenn sie sich nicht aufgelöst befinden, geschmacklos sind, im aufgelösten Zustande aber bitter und widrig schmecken; sie sind schwerer als Wasser, schwer in kaltem, mehr aber in kochendem Wasser löslich, auflöslicher in siedend heissem Alkohol als in kaltem. Die Lösung, sowohl im Wasser wie im Alkohol, schäumt wie Seifenwasser. Auch löst es sich in kochendem Aether, in flüchtigen Oelen und etwas auch in fetten Oelen. Ohne dass das Smilacin auf Lackmus reagirt, soll es auf Curcuma und Veilchensaft eine alkalische Reaction ausüben, was wohl ein Irrthum sein dürfte. Es schmilzt zu einer gelben Flüssigkeit, verkohlt darauf, und wird, mit Hinterlassung einer metallisch glänzenden Kohle, zerstört. Es ist löslich in verdünnten Säuren, so wie auch in alkalischen Flüssigkeiten, und wird aus diesen Lösungen durch Sättigung der Säuren oder Alkalien gefällt. Hiernach scheint es Aehnlichkeit zu haben mit Santonin. Durch aufgetropfte Schwefelsäure färbt es sich dunkelroth, violett und zuletzt gelb; zugefügtes Wasser scheidet aber das Smilacin unverändert wieder ab. Durch Salpetersäure wird es, obgleich langsam, zersetzt und gelb gefärbt; Wasser fällt übrigens unverändertes Smilacin. Löst man es in Salzsäure und verdunstet diese Lösung im Wasserbade, so scheidet sich das

Smilacin während der Verdunstung in besonders schönen Krystallen aus.

Die Krystalle enthalten 8,56 Procent Wasser, welches beim Erhitzen fortgeht. Die Zusammensetzung dieser Substanz ist von Poggiale, Thuebeuf und, unter Liebig's Leitung, von Pettersen untersucht worden. Zu diesen Untersuchungen diente wasserfreies Smilacin.

| | Poggiale. | Thuebeuf. | Pettersen. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 62,83 — | 62,84 — | 63.636 — | 3 — | 63,607 |
| Wasserstoff | 8,41 — | 9,76 — | 9,090 — | 5 — | 8,654 |
| Sauerstoff | 28,76 — | 27,40 — | 27,274 — | 1 — | 27,741 |

Seitdem ist das Smilacin auch in der Rinde einer unbekannten Pflanze, nämlich in der *China nova* gefunden worden, wie ich im Zusammenhange mit den Chinarinden näher anführen werde.

*Solanum tuberosum.* Die Kartoffeln sind von mehreren Chemikern untersucht worden; aber die beste und ausführlichste Analyse ist von Einhof. Wir haben ausserdem Analysen von Pearson, Lampadius und Henry d. j. Ich will hier das allgemeine Resultat dieser Analysen aufstellen:

| | Faserstoff. | Stärke. | Eiweiss. | Gummi. | Säuren u. Salze. | Wasser. | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Rothe Kartoffeln | 7,0 | 15,0 | 1,4 | 4,1 | 5,1 | 75,0 | Einh. |
| Gekeimte dito | 6,8 | 15,2 | 1,3 | 3,7 | — | 73,0 | — |
| Keime derselben | 2,8 | 0,4 | 0,4 | 3,3 | — | 93,0 | — |
| Nierenkartoffeln | 8,8 | 9,1 | 0,8 | — | — | 81,3 | — |
| Grosse rothe Kart. | 6,0 | 12,9 | 0,7 | — | — | 78,0 | — |
| Zuckerkartoffeln | 8,2 | 15,1 | 0,8 | — | — | 74,3 | — |
| Peruvianische K. | 5,2 | 15,0 | 1,9 | 1,9 | | 76,0 | Lamp. |
| Englische Kartoff. | 6,8 | 12,9 | 1,1 | 1,7 | | 77,5 | — |
| Zwiebelkartoffeln | 8,4 | 18,7 | 0,9 | 1,7 | | 70,3 | — |
| Voigtländische K. | 7,1 | 15,4 | 1,2 | 2,0 | | 74,3 | — |
| Bei Paris cult. K. | 6,79 | 13,3 | 0,92 | 3,3 | 1,4 | 73,12 | Henr. |

Diesen Substanzen sind noch einige andere hinzuzufügen, welche Vauquelin in dem ausgepressten Saft der Kartoffeln entdeckt hat, nämlich 0,1 Procent vom Gewicht der Kartoffeln krystallisirbaren Asparagins; 0,4 bis 0,5 Proc. einer stickstoffhaltigen, gummiähnlichen, durch Gerbsäure nicht fällbaren Substanz; eine harzartige, weiche, beim Erhitzen angenehm

angenehm riechende Substanz; eine extractive an der Luft sich schwärzende Materie; freie Citronensäure; citronensaures und phosphorsaures Kali und Kalkerde. — Endlich will Baup ein wenig Solanin in den Kartoffeln, besonders in ihren Keimen gefunden haben, und diese Angabe ist von Otto bestätigt worden, welcher fand, dass die Keime, welche sich im Frühjahr aus den Kartoffeln entwickeln, eine bemerkenswerthe Menge von Solanin enthalten. Buchner fand, dass wenn Kartoffeln gerieben und ausgepresst werden, und der filtrirte Saft mit Ammoniak vermischt wird, man einen Niederschlag erhalte, der zwar hauptsächlich phosphorsaure Ammoniak-Talkerde sei, woraus aber nach dem Trocknen durch Kochen mit Alkohol eine Spur von Solanin ausgezogen werden könne. Man hat gefunden, dass, wenn gekeimte Kartoffeln zum Branntweinbrennen angewandt werden, ohne von den Keimen getrennt worden zu sein, Solanin in der Schlempe enthalten ist, und diese dann bei dem damit gefütterten Vieh Lähmung in den hinteren Extremitäten verursacht.

Der Faserstoff der Kartoffeln ist nicht von derselben Art, wie die Fasersubstanz anderer Wurzeln, sondern besteht, wie wir es bei den Erdäpfeln gesehen haben, aus einer stärkeartigen Substanz, die in Wasser aufquillt und durchscheinend wird, und die sich in verdünnter Schwefelsäure dem grössten Theile nach auflöst und Gummi und Zucker gibt. Sie ist stärkeartige Faser genannt worden, zum Unterschiede von der, die zur Umwandlung in Zucker die Einwirkung der concentrirten Säure erfordert. Werden Kartoffeln zerrieben und die geriebene Masse mit Wasser behandelt, so wird die Stärke vom Faserstoff ausgeschlämmt und setzt sich nachher aus dem Wasser ab. Werden Kartoffeln zerrieben und ausgepresst, so bekommt man einen anfangs farblosen Saft, der aber an der Luft roth und zuletzt braun wird. Diese Farbe scheint auf dieselbe Art wie im Safte der Erdäpfel und Runkelrüben zu entstehen und von derselben Modification von Pflanzeneiweiss herzurühren, die ich, nach Braconnot bei den Erdäpfeln erwähnt habe. Kuhlmann hat gezeigt, dass die Schwärzung dieser Substanz auf einem Oxydationsprocess beruhe, und dass sie durch Zinnoxydul wieder bis zur Farblosigkeit reducirt werden kann, während das Zinnoxydul in Oxyd verwandelt wird.

Beim Aufkochen des Safts schlägt sich Pflanzeneiweiss nieder, aber nach seiner Abscheidung setzt sich beim Einkochen des Saftes noch mehr davon ab, welches gewöhnlich beim Trocknen ganz schwarz wird, und also hauptsächlich aus der eben erwähnten Modification zu bestehen scheint. Die nach dem Abdampfen des Saftes zurückbleibende Substanz betrachtete Einhof als Gummi. Bei einigen seiner Versuche wurde sie süss, und mit Alkohol liess sich ein nicht krystallisirender Zucker ausziehen, von dem Einhof, wahrscheinlich richtigerweise, annahm, er sei bei der Analyse aus dem Gummi gebildet worden. Durch die Versuche von de Saussure haben wir nachher den freiwilligen Uebergang der Stärke in Gummi und Zucker kennen gelernt. Henry dagegen fand kein Gummi, sondern die unter dieser Rubrik in obiger Tabelle aufgenommenen 3,3 Procent waren ein in Alkohol löslicher, nicht krystallisirender Zucker, was wiederum, mit Rücksicht auf die gummifreien Kartoffeln, zu zeigen scheint, dass bisweilen die Bildung von Gummi und Zucker auf Kosten der Stärke in der Wurzel selbst vorgegangen sei. Henry fand, dass bei der Behandlung von geriebenen Kartoffeln mit Alkohol oder Aether von diesen Lösungsmitteln ein gelbliches Fett ausgezogen werde, das nach der Verdampfung des Aethers zurückblieb, und sich bei der Abdampfung des Alkohols in Tropfen auf der Flüssigkeit absetzte. Es war fast geschmacklos, schmeckte hintennach nur unbedeutend bitter. Anfangs roch es scharf und narcotisch, was aber bald verging. Von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure nahm es eine blaugrüne Farbe an. Von Alkali wird es rothbraun. Es betrug 1,12 Procent vom Gewicht der Kartoffel. Die in den Kartoffeln enthaltenen Salze haben, nach Einhof, Kali, Kalkerde, Talkerde, Thonerde, Eisenoxydul und Manganoxydul zur Basis, und enthalten Phosphorsäure und Weinsäure, die im Ueberschuss vorhanden sind, nebst Schwefelsäure und Salzsäure. Henry fand, statt der Weinsäure, Aepfelsäure, und Vauquelin Citronensäure. Einhof gibt an, dass die Ursache, warum die Kartoffeln beim Kochen ihren Zusammenhang behalten und nicht Kleister bilden, darin liege, dass die gekochte Stärke von Faserstoff, und besonders von dem beim Kochen geronnenen Eiweiss umgeben sei, und diese Ansicht ist von

Siemens practisch erwiesen worden, indem er zeigte, dass kaustisches Kali, in einer gewissen geringen Menge zu gekochten Kartoffeln gesetzt, ihren Zusammenhang zerstört und sie in eine schleimige Brühe verwandelt, die in Weingährung übergehen kann. Henry fand in gekochten Kartoffeln nicht das gelbe Fett, welches aus den ungekochten durch Aether ausgezogen wird. — Werden Kartoffeln nicht vor Kälte geschützt, sondern einer Temperatur ausgesetzt, die von Zeit zu Zeit um einige Grade über und unter 0° wechselt, so tritt in denselben, nach Einhof's Untersuchungen, eine Veränderung ein, wodurch die Umwandlung der Stärke in Gummi und Zucker beschleunigt wird; die Kartoffeln verlieren ihre Härte, sie erweichen und es siekert zuweilen ein Syrup aus ihnen aus, der so zuckerreich ist, dass die Kartoffeln in diesem Zustand bei mehreren Graden unter dem Gefrierpunkt nicht gefrieren *). Diese Zuckerbildung findet jedoch nicht bei allen Kartoffeln gleich statt, sondern man findet bisweilen, dass in demselben Haufen die Hälfte unverändert geblieben ist. Sie scheint, wenigstens hinsichtlich des Anfanges, auf einem lebenden Prozess zu beruhen, denn wenn Kartoffeln schnell bis zum Gefrieren abgekühlt werden, so entsteht weder während ihres Aufthauens, noch nachher Zuckerbildung, sondern man bekommt im Gegentheil von gefrornen Kartoffeln mehr Stärke und weniger Faserstoff. Die in Zuckergährung versetzten Kartoffeln gehen bald in saure Gährung über, und fangen dann an zu faulen. Beim Keimen der Kartoffeln wird kein Zucker gebildet; die Wurzeln nehmen wohl an Gewicht zu, was aber von aus der Luft aufgenommener Feuchtigkeit herrührt.

*Spigelia Anthelmia.* Diese Wurzel enthält, nach der Analyse von Feneulle: eine geringe Menge eines *flüchtigen Oels*, ein *fettes Oel*, eine geringe Menge *Harz*, ein *bitteres Extract*, welches die wurmtreibende Kraft der Wurzel besitzt, *Zucker* und *Gummi*, *Pflanzeneiweiss*, *Galläpfelsäure*, *saure äpfelsaure Salze* von Kalk und Kali, schwefelsaure und phosphorsaure *Salze* mit denselben Basen,

*) Einhof schreibt dies, ohne es jedoch mit dem Thermometer bestimmt zu haben, einer starken Wärme-Entwickelung in den Kartoffeln während der Zuckerbildung zu, was jedoch nicht wahrscheinlich ist.

und endlich *Holzfaser*. Den wirksamen Stoff erhält er durch Kochen mit Wasser, Fällen mit Bleizucker, Zersetzung des überschüssigen Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff, Einkochen zum Extract, Auflösen in Alkohol, Zusatz von etwas Schwefelsäure, die schwefelsaures Kali ausfällt, Wegnehmen der Schwefelsäure durch kohlensaures Bleioxyd, Ausfällen des aufgelösten Bleies durch Schwefelwasserstoff und Abdampfen zur Trockne. Man erhält so eine braungelbe extractartige Substanz, von bitterem und ekelhaftem Geschmack, die sowohl in Wasser als Alkohol, wenig aber in Aether löslich ist; bei der Destillation gibt sie kein Ammoniak, von concentrirter Schwefelsäure wird sie verkohlt, von Salpetersäure mit gelber Farbe aufgelöst, von Bleizucker nicht, wohl aber von Bleiessig gefällt. Von Quecksilberchlorid und salpetersaurem Quecksilberoxydul wird sie nicht gefällt. Innerlich genommen, macht sie mehrere Stunden anhaltenden Schwindel und Hitze, und erregt Durchfall.

*Spigelia marylandica.* Diese Wurzel enthält nach Wackenroder Spuren eines fetten Oels; 3,13 eines scharfen Harzes; 4,89 einer besonderen, bitteren Materie, welche Eisenoxydsalze grau fällt; 10,56 einer besonderen Art von Gerbsäure, welche Eisenoxydsalze grün färbt; 82,69 Holzfaser, die 16,74 Procent Asche liefert, welche grösstentheils unlöslich ist, und kohlensaure Kalkerde und Talkerde, Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd enthält.

*Symphytum officinale.* Die Wurzel dieser Pflanze, die in der Pharmacie auch Radix consolidae majoris genannt wird, ist nicht analysirt. Sie wird zu $^2/_3$ von Wasser aufgelöst, und diese Auflösung enthält Gummi, Pflanzenschleim und etwas Asparagin.

*Tormentilla erecta.* Die Tormentill- oder Blutwurzel enthält hauptsächlich Gerbsäure, die, nach Pfaff's Angabe, am meisten der vom Catechu gleicht. Sie scheint indessen auch entweder ein wenig Galläpfelsäure oder eine Portion der eisenschwärzenden Gerbsäure neben der grünfärbenden, die die Hauptmasse ausmacht, zu enthalten. Nach Trommsdorff's Versuchen zieht Spiritus aus dieser Wurzel $37^1/_2$, und Wasser 60 Procent. Nach der Analyse von Meissner enthält die Tormentillwurzel:

| | |
|---|---|
| Flüchtiges Oel . . . . . . . . . . . . . . . . . | Spuren |
| Wachs . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,712 |
| Harz . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 5,425 |
| Gerbsäure . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 17,400 |
| Rothfärbende Substanz (Gerbstoffabsatz) . . . . | 18,050 |
| Veränderte färbende Substanz . . . . . . . . . | 2,575 |
| Gummiähnliche, mit dem Kalkerdesalz einer Pflanzensäure vermischte extractive Substanz . . . | 4,350 |
| Gummi . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 28,200 |
| Durch Kali aufgelöste extractive Materie . . . . | 7,700 |
| Holzfaser . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 15,000 |
| Wasser . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 6,450 |
| | 105,862 |

*Triticum repens.* Die Quecken- oder Graswurzel enthält viel Zucker. Man erhält aus dem Decoct von 100 Th. trockner (= 112 Th. frischer) Queckenwurzel 17½ Theile eines sehr angenehm süss schmeckenden Syrups, der Mellago Graminis genannt wird. Nach Pfaff's Versuchen löst kochender Alkohol aus dem eingetrockneten Syrup einen Zucker auf, der beim Erkalten der Auflösung in biegsamen Nadeln anschiesst, und in Alkohol so schwerlöslich ist, dass dieser bei einem Gehalt von nur 1/120 Zuckers beim Erkalten zu einer festen Masse erstarrt, — eine Eigenschaft, die anzuzeigen scheint, dass es Mannazucker ist. In Wasser ist er leichtlöslich.

*Valeriana officinalis.* Die Baldrianwurzel ist von Trommsdorff analysirt worden; er fand darin:

| | |
|---|---|
| Flüchtiges Oel und Valeriansäure . . . . . . . | 1,041 |
| Harz . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 6,250 |
| Eigenthümlichen Extractivstoff . . . . . . . . . | 12,500 |
| Gummi . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 9,375 |
| Stärke . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 1,563 |
| Pflanzenfaser . . . . . . . . . . . . . . . . | 69,271 |
| | 99,700 |

Derselbe fand, dass der aus der frischen zerstossenen Wurzel ausgepresste Saft Stärke absetzte. — Das aus dieser Wurzel erhaltene Oel hat den eigenthümlichen, unangenehmen Geruch der Wurzel, zugleich aber auch einen

campherartigen. Das eigene Extract wird aus der Infusion der Wurzel durch Zumischung eines Blei- oder Kupferoxydsalzes, wodurch es gefällt wird, und Abscheidung durch Schwefelwasserstoff, erhalten. Es wird nicht von Spiritus gelöst, es hat den Geschmack der Wurzel und einen eigenen lederartigen Geruch. Es scheint etwas eisengrünende Gerbsäure zu enthalten, denn es färbt die Eisenoxydsalze grün. Das weiche Harz hat einen lederartigen Geruch, einen scharfen Geschmack, ist schwarz, und wird leicht von Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen, aber nicht von kaustischem Alkali aufgelöst. Die in dieser Wurzel enthaltene eigenthümliche, flüchtige Säure ist bereits im Bd. VI. pag. 163 beschrieben worden.

*Veratrum album.* Die weisse Nieswurzel enthält, nach der Untersuchung von Pelletier und Caventou, einen fetten Stoff, der bei der Saponification eine der Sabadillsäure analoge flüchtige Säure bildete, die sie aber nicht krystallisirt erhielten, gelbes Extract, saures galläpfelsaures Veratrin, Gummi, Stärke und Holzfaser.

## Rinden.

Die Rinde der Bäume dient, wie die Wurzel bei den Pflanzen, deren Stengel jährlich vergeht, zur Aufbewahrung eines Theiles der zur Vegetation des nächsten Jahres dienenden Stoffe, und muss daher spät im Herbst oder sehr früh im Frühling gesammelt werden, wenn man sie so reich als möglich an den darin gesuchten Stoffen haben will.

*Aesculus Hippocastanum.* Die Rinde vom Rosskastanienbaum enthält, nach Pelletier und Caventou: ein grünliches fettes Oel, einen rothbraunen, harzartigen Stoff, einen rothen Farbstoff, einen gelben, schwach bitter schmekkenden Farbstoff, Gerbsäure, die die Eisenoxydsalze grün färbt und den Brechweinstein nicht fällt, Gummi, Holzfaser und eine freie Säure, die mit Talkerde ein in Wasser schwerlösliches, und in Alkohol unlösliches Salz gibt. Diese Rinde enthält ferner noch eine Substanz, welche Pelletier und Caventou entgangen war, und welche zuerst von Raab entdeckt und *Schillerstoff* genannt worden ist. Darauf ist sie von Minor, Dahlström, Kalbrunner und Trommsdorff

bestätigt worden. Der letztere untersuchte ihre chemischen Eigenschaften. Sie hat mehrere Namen erhalten: *Polychrom*, *Enallochrom*, und *Aesculin*. Von diesen ziehe ich Aesculin vor. Diese Substanz wird aber auch in den Rinden anderer Bäume angetroffen, z. B. in der Eschenrinde.

Die einfachste Bereitungsweise ist von Minor angegeben worden. Er zieht die Rinde mit Wasser aus, fällt mit essigsaurem Bleioxyd, scheidet den Niederschlag ab, entfernt aus der filtrirten Flüssigkeit das Blei durch Schwefelwasserstoff, filtrirt und verdunstet bis zum Syrup, welchen man an einen kühlen Ort stellt. Nach einigen Tagen erstarrt er zu einer krystallinischen Masse, die mit ein wenig kalten Wassers angerührt wird, so dass sie dünner wird; hierauf presst man das Flüssige von dem Auskrystallisirten ab. Trommsdorff's Darstellungsmethode ist folgende: 1 Theil pulverisirte Rinde wird mit 8 Theilen 80 procentigen Alkohols digerirt, zuletzt damit aufgekocht und warm filtrirt, worauf die Operation mit 4 Theilen Alkohol wiederholt wird. Dann wird der Alkohol abdestillirt, so dass nur 1½ Theile übrig bleiben, die man in einem offenen Gefäss der freiwilligen Verdunstung überlässt. Erst nach einigen Wochen hat sich das Aesculin abgesetzt. Man rührt es mit sehr wenig eiskalten Wassers an, welches extractive Substanzen aufnimmt, presst es zwischen Papier und wäscht es ein Paar Mal mit Eiswasser. Diese Wasser werden nicht weggegossen. Das Aesculin wird in einem kochenden Gemisch von 5 Theilen Alkohol und 1 Theil Aether bis zur völligen Sättigung aufgelöst, worauf es sich beim Erhalten daraus wieder absetzt. Um es farblos und so rein zu erhalten, dass es auf einem Platinblech ohne Rückstand von Asche verbrennt, muss dieses Umkrystallisiren mehrere Male wiederholt werden.

Die Waschwasser werden mit einer siedendheissen Auflösung von Hausenblase gefällt, der gerbsaure Thierleim abgeschieden, dieser dann durch Kneten mit heissem Alkohol ausgezogen, die Flüssigkeiten mit einander vermischt und abgedunstet, wodurch man noch mehr unreines Aesculin erhält.

Das reine Aesculin ist farblos, gleicht im Ansehen der kohlensauren Talkerde, und hängt sich fest an Filtrirpapier. Aus einer siedendheissen Auflösung in Wasser abgesetzt ist es blättrig und der Borsäure ähnlich, unter dem Microscop

zeigt es sich aber als ein Haufwerk von kleinen Nadeln. Es ist geruchlos, schmeckt etwas bitter, der Weidenrinde nicht unähnlich. Bei + 10°,5 löst Wasser 1/672 seines Gewichts davon auf, bei + 25° aber 1/576. Kochendes Wasser löst 0,711 von seinem Gewicht auf und die Lösung erstarrt beim Erkalten. Das krystallisirte Aesculin enthält Wasser, welches bei + 100° weggeht; aber dessen Menge ist so ungleich, dass nicht bestimmt werden kann, ob es chemisch gebundenes oder nur hygroscopisches Wasser ist. Das getrocknete nimmt an der Luft wieder 1/2 bis 3/4 Procent zu. Die Lösung in kaltem Wasser ist bei durchfallendem Lichte farblos, in reflectirtem Lichte aber blau; dieses wird durch zugefügtes Brunnenwasser vermehrt vermöge der darin enthaltenen kohlensauren Kalkerde. Das blaue Schillern ist noch bemerkbar, wenn 1,500,000 Wasser nur 1 Theil Aesculin enthalten. 1 Th. Aesculin wird von 24 Th. kochenden Alkohols von 0,790 aufgelöst, beim Erkalten scheidet sich aber der grösste Theil als ein feines Pulver wieder ab. Wasserfreier Aether löst fast nichts davon auf, wasserhaltiger löst aber etwas davon auf. 17 Theile eines Gemisches von 5 Th. wasserfreien Alkohols und 1 Theil Aethers lösen in der Siedhitze 1 Theil Aesculin auf, und halten nach dem Erkalten bis auf + 10°,5 nur 1/90 von dem Aufgelösten zurück. Die Lösung des Aesculins in Wasser verliert durch Zusatz von Säuren alles Farbenspiel. Alkalien und alkalische Erden färben die Lösung gelb und vermehren das Farbenspiel sehr bedeutend. Sie erhalten das Aesculin in seiner in der Wärme gesättigten Lösung, und die gelbe Farbe, welche sie hervorbringen, wird zwar durch Säuren vermindert, aber doch nicht weggenommen. Chlorwasser färbt die Lösung roth, braunroth und dunkelgelb, und zerstört das Farbenspiel; Zusatz von Kalk- oder Barytwasser macht die Farbe dunkler, stellt aber das Farbenspiel wieder her. In der Wärme schmilzt das Aesculin unter Aufblähen zu einer dunkelbraunen Masse, und riecht dabei wie verbrannter Zucker. Bei der trocknen Destillation bilden sich zuerst dunkelgelbe Dämpfe, die sich zu einer pomeranzengelben, in Wasser löslichen, sauren, Ammoniak freien Masse verdichten, dann kommt etwas Brandöl und wenig Gas. In der Retorte bleibt Kohle zurück.

Die Lösungen des Aesculins röthen Lackmuspapier. In dieser Beziehung verhält es sich also wie eine Säure; aber sein Verbindungsvermögen ist so geringe, dass keine bestimmte Verbindungen erhalten werden konnten. Mit Alkalien und alkalischen Erden trocknet es zu braunen, unförmlichen, in Alkohol und Wasser löslichen Massen ein, deren Lösung ein prächtiges Farbenspiel zeigt. Mit Metallsalzen erhält man keine Niederschläge, nicht einmal mit den eben erwähnten Lösungen.

Trommsdorff d. J. hat das Aesculin analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 52,452 | — | 8 | — | 52,370 |
| Wasserstoff | 4,876 | — | 9 | — | 4,809 |
| Sauerstoff | 42,672 | — | 5 | — | 42,821 |

Das Atomgewicht = 1167,654, konnte nicht durch die Analyse irgend einer zuverlässigen Verbindungsproportion controlirt werden.

*Bonplandia trifoliata.* Die Angusturarinde ist von Fischer analysirt worden, welcher darin fand:

| | |
|---|---|
| Ein scharfes, flüchtiges Oel | 0,3 |
| Bitteres hartes Harz | 1,7 |
| Balsamisches weiches Harz | 1,9 |
| Caoutchoucartigen Stoff | 0,2 |
| Bitteres Extract | 3,7 |
| Gummi | 5,7 |
| Holzfaser | 89,1 |
| | 102,6 |

Zugleich enthält die Rinde Kali- und Kalksalze mit Schwefelsäure, Weinsäure und Chlor. Das bittere Extract löst sich mit braungelber oder brauner Farbe in Wasser auf; Säuren vermehren seinen bitteren Geschmack und Alkalien vermindern ihn, färben es aber dunkler. Die Auflösung wird von Zinnchlorür, Bleizucker und salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt. Eisenoxydsalze werden davon dunkelbraun und setzen rothe Flocken ab. Galläpfelinfusion fällt dieses Extract stark mit hellgelber Farbe. Brandes glaubte darin eine vegetabilische Salzbasis gefunden zu haben.

Saladin hat darauf gezeigt, dass die Rinde eine kry-

stallisirende Substanz enthält, welche keine Pflanzenbase ist, obgleich sie die Eigenschaft besitzt, eine Galläpfelinfusion zu fällen. Er hat sie *Cusparin* genannt, von *Cusparia febrifuga*, welches der von v. Humboldt der Mutterpflanze dieser Rinde gegebene Name ist. Saladin bereitet das Cusparin auf folgende Weise: 1 Theil der Rinde wird kalt mit 3 Theilen wasserfreien Alkohols ausgezogen und die Flüssigkeit bei — 9° der freiwilligen Verdunstung überlassen; dabei bleibt eine Masse von extractähnlichem Ansehen zurück, welche eine kleine Menge warzenähnlicher Krystallisationen enthält. Diese werden sorgfältig von der Mutterlauge abgeschieden, wohl ausgepresst und mit wenig Wasser abgespült. Dann werden sie mit Aether behandelt, welcher Fett auszieht, und hierauf in Alkohol von 0,833 aufgelöst, die Lösung mit frisch gefälltem Bleioxyd geschüttelt, filtrirt, der Alkohol zum grossen Theil abdestillirt und der Rückstand einer Temperatur von — 6° bis — 8° ausgesetzt. Dann setzen sich concentrische Gruppen von Krystallen ab, die gesammelt und getrocknet werden. Das Cusparin hat in diesem Zustand folgende Eigenschaften: Es bildet unregelmässige Tetraëder, schmilzt in gelinder Wärme und verliert dabei 23,09 Procent an Gewicht, kann dann bis zu + 133° erhitzt werden, ohne dabei Zeichen von Zersetzung zu geben. Es kann angezündet werden, brennt dann ohne den Geruch stickstoffhaltiger Substanzen, und lässt keinen Rückstand, reagirt weder sauer noch alkalisch. 1000 Theile Wasser lösen 5,45 Theile Cusparin bei + 15° auf, 7,17 Theile bei + 60° und 11,04 Theile im Sieden. 100 Theile Alkohol von 0,8536 lösen 37 Theile davon auf bei + 12°. Von Aether und flüchtigen Oelen wird es nicht aufgelöst. Durch Chlor erhält es eine gelbe Farbe, wird dabei leichtlöslich in Wasser und verwandelt sich in eine eigenthümliche Säure. Von Jod und Brom wird es braun. Durch rothe rauchende Salpetersäure erhält es eine grünliche Farbe, und durch Schwefelsäure wird es braunroth. Von Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure wird es aufgelöst und beim Verdunsten in weissen Flocken daraus abgesetzt, die hartnäckig Säure zurückhalten. Alkalien lösen es auf und verändern es nicht. Die Lösung des Cusparins in Wasser wird nicht gefällt durch die neutralen Salze von den beiden Oxyden des Eisens und

Zinns, auch nicht durch neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd; dagegen wird seine Lösung in Wasser und Alkohol durch Gallusaufguss käsig gefällt. Diese Eigenschaften dürften zur Abscheidung des Cusparins mit Vortheil benutzt werden können.

*Brucea antidysenterica.* Diese Rinde, bekannt unter dem Namen: *falsche Angusturarinde*, soll eigentlich von *Strychnos Nux vomica* kommen. Nach der Analyse von Pelletier und Caventou enthält sie: ein nicht scharfes *Fett*, gelben *Farbstoff*, *galläpfelsaures Brucin*, *Gummi*, Spur von *Zucker*, und *Holzfaser*.

*Calotropis Mudarii.* Die Wurzelrinde dieser Pflanze enthält nach Duncan:

| | |
|---|---|
| Mudarin, eine eigenthümliche Substanz . . . . . | 11,5 |
| Weisses, wachsartiges, in kaltem Alkohol wenig lösliches, bei + 90° schmelzbares Harz . . . . | 4,0 |
| Stärke . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 8,0 |

Der Rückstand besteht aus Gummi, Eiweiss, fettem Oel, Pflanzenfaser und Wasser.

*Mudarin.* Diese Substanz wird erhalten, wenn man das Alkoholextract der Rinde mit Wasser behandelt, worin sich das Mudarin auflöst, während Harz zurückbleibt. Nach Verdunstung des Wassers bleibt es in Gestalt einer durchsichtigen, hellbraunen, gesprungenen, extractartigen Substanz zurück, die sich vom Gefässe leicht ablöst. Es ist geruchlos, hat aber einen ekelhaften, bitteren Geschmack. In kaltem Wasser und Alkohol ist es leichtlöslich, unlöslich in Aether, Terpenthinöl und Baumöl. Diese Substanz hat die merkwürdige Eigenschaft, dass ihre etwas concentrirte wässrige Auflösung beim allmäligen Erhitzen schon bei + 23°,3 trübe wird. Bei + 32° hat sie ihre Durchsichtigkeit verloren, bei + 35° gelatinirt sie, bei + 37° zieht sich das Coagulum zusammen und die Flüssigkeit wird frei, bei + 82°,35 ist es zu einer geringen Masse von pechartiger Consistenz zusammen gezogen, die beim Siedepunkt des Wassers so bleibt. Dabei hat das Mudarin eine analoge Veränderung, wie das geronnene Eiweiss erlitten, so dass es sich beim Erkalten nicht wieder auflöst und sich die getrübte Auflösung dabei nicht klärt, und dass es sich in frisch aufgegossenem Wasser nicht sogleich wieder auflöst. Nach einigen Tagen

indessen löst es sich wieder auf. Von Weingeist wird die Löslichkeit sogleich wieder hergestellt; aber das Gerinnungs-Phänomen findet nicht statt, so lange die wässrige Lösung Weingeist enthält, welcher erst abgedunstet werden muss. Man findet nicht angegeben, ob in der gekochten Flüssigkeit, worin sich das Mudarin abgeschieden hat, etwas zurückbleibt. Das Mudarin besitzt die Eigenschaft, Brechen zu erregen, fast eben so stark, wie Emetin.

*Cinchona Condaminea*, *cordifolia*, *oblongifolia* und andere Species. Die Chinarinde wird von ungefähr 20 verschiedenen Species von Cinchona genommen. Im Allgemeinen unterscheidet man bei der im Handel vorkommenden graue, gelbe und rothe China. Die Chinarinde ist von Mehreren untersucht worden. Unter Anderen habe auch ich eine Analyse mit einer von den Aerzten sehr geschätzten, gelbbraunen Chinaart angestellt, worin ich fand: grünes, weiches *Harz*, das bald erhärtete, 0,5, *Gerbsäure*, aus der Chinarinde durch Alkohol ausgezogen und dann aus der Auflösung, nach Abdampfung und Vermischung mit Wasser, durch Bleizucker niedergeschlagen, und dabei der während der Arbeit gebildete Absatz mit eingerechnet, 7,35, *bitteres, syrupartiges Extract* 6,87, *chinasaures Kali* und *chinasauren Kalk*, von etwas Extractabsatz gefärbt, 2,5, *Extractabsatz*, aus der Holzmasse in der Kälte durch kohlensaures Kali ausgezogen, 1,25, *stärkeartiges Gummi*, nachher im Kochen durch Wasser ausgezogen und einem Theile nach durch Säuren, weniger aber durch Gerbsäure fällbar, 2,7, *Holzfaser* 73,75 (Verlust 5,08). Diese Analyse wurde zehn Jahre vor Entdeckung der in der Chinarinde enthaltenen Salzbasen angestellt; in dem bitteren, syrupartigen Extract ist folglich chinasaures Chinin und Cinchonin mit inbegriffen. — Pelletier und Caventou haben mehrere Arten von Chinarinde untersucht. *a*) *Graue China*, darin fanden sie: einen grünen *Talg*, einen gelben, in Wasser, Alkohol und etwas in Aether löslichen *Farbstoff*, *Gerbsäure*, *Chinaroth*, d. h. den theils in der Rinde befindlichen, theils während der Operation gebildeten Absatz der Chinagerbsäure, *chinasaures Cinchonin* und *Chinin*, *chinasauren Kalk*, *Gummi*, *Stärke* und *Holzfaser*. *b*) *Gelbe China*: gelben, riechenden *Talg*, gelben *Farbstoff*, *Gerbsäure* mit ihrem Absatz, *chinasaure*

*Basen*, *chinasauren Kalk*, *Stärke* und *Holzfaser*. *c*) *Rothe China:* dieselben Bestandtheile, nur in etwas anderen Verhältnissen.

Jonas hat eine eigenthümliche Substanz bemerkt, die das Chinin begleitet und sich in dem schwefelsauren Chinin dadurch zu erkennen gibt, dass dessen Auflösung durch freie Säure schillernd wird, gleichwie das Aesculin von Alkali. Die französischen Chemiker halten diese bekannte Erscheinung, nämlich dieses Schillern, für eine Eigenschaft des sauren schwefelsauren Chinins.

In Schweden muss alle Chinarinde, ehe sie in den Hafenstädten aus dem Zollhause gelassen wird, von einem dazu gesetzten Arzte mit chemischen Reagentien nach einem, ursprünglich von Vauquelin gemachten Vorschlag geprüft werden, nämlich *a*) mit schwefelsaurem Eisenoxyd *), *b*) mit einer Galläpfelinfusion, *c*) mit einer Auflösung von Leim, und *d*) mit einer Auflösung von weinsaurem Antimonoxydkali. Diese Proben werden so angestellt, dass man zuerst in der angekommenen China nachsieht, ob alle von einerlei Beschaffenheit ist, weshalb man so tief, als möglich, in die Masse der Rinde zu kommen suchen muss. Gemengte Rinde gibt Anlass, einen Betrug zu vermuthen. Man muss dann von den verschiedenen Arten sammeln und sie jede einzeln prüfen. Die Rinde wird zu grobem Pulver zerstossen und auf eine Unze mit einem Pfunde kochendheissen Wassers infundirt. Die erkaltete Infusion wird durch Papier filtrirt, in 4 Weingläser vertheilt und darauf die Reactionsmittel hineingetropft. Das *Eisenoxydsalz* färbt die Flüssigkeit grün; bisweilen bildet sich ein schwarzgrauer, starker Niederschlag, nach dessen Absetzung die darüber stehende Flüssigkeit grün erscheint. Dies ist gewöhnlich mit den besseren Chinasorten der Fall. Die *Galläpfelinfusion* bewirkt gewöhnlich bei aller China einen starken weissen oder grauweissen Niederschlag. Die *Leimauflösung* gibt ein weisses oder grauweisses Coagulum und das *weinsaure Antimonoxyd-*

*) Zu diesem Endzweck wendet man meistens, aber mit Unrecht, gewöhnlichen, in Wasser aufgelösten Eisenvitriol an, weil er Eisenoxyd eingemengt enthält. Man muss die Base durch gelindes Rösten des Eisenvitriols vor der Auflösung höher oxydiren.

*kali* einen graugelben Niederschlag. — Bei der grossen Menge von Chinaproben, die ich als Beamter vorgenommen habe, ist die Reaction der Galläpfelinfusion niemals ausgeblieben, wenn nicht die Rinde durch das Seewasser gelitten hatte oder zuvor ausgelaugt war, dagegen fehlte zuweilen die Reaction mit der Leimauflösung und dem Antimonsalz, wobei die Erfahrung lehrte, dass dies gerade bei der weniger guten Chinarinde der Fall war. Von diesen Reactionen wird die mit Galläpfelinfusion nur durch Cinchonin und Chinin verursacht, die anderen drei aber durch die Gerbsäure, wie ich schon anführte. Dies verdient, wie mir scheint, die Aufmerksamkeit der Aerzte. — Bringt die Infusion der Chinarinde bei der Probe mit einem der genannten Reagentien die verlangte Reaction nicht hervor, oder hält, bei einer gemengten Rinde, die eine Sorte die Probe nicht, so darf die Chinarinde nicht aus dem Zollhause gelassen werden, sondern muss von dem Eigenthümer wieder aus dem Lande geschickt werden. Seitdem diese Vorsichtsmassregeln befohlen worden sind, hat man nicht mehr, wie früher so oft, die Klagen über untaugliche China gehört, welche den Befehl zur chemischen Probe veranlassten.

Um den Handelswerth der Chinarinden in Beziehung auf die Darstellung der darin enthaltenen Basen zu bestimmen, sind mehrere Methoden angegeben worden, von welcher ich die anführen will, die mir am zuverlässigsten scheinen.

1. Düflos's Probe. Eine Drachme fein pulverisirte Chinarinde wird mit einer Unze Wasser und ½ Drachme concentrirter Essigsäure ausgezogen, entweder in einer Extractionspresse, oder durch einige Minuten langes Kochen; nachdem dies mit neuer Flüssigkeit nochmals wiederholt worden ist, wird filtrirt, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, und, wenn die Masse noch sauer ist, diese wieder aufgelöst und nochmals abgedampft, so dass alle Essigsäure weggeht. Der Rückstand wird hierauf mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, die Auflösung durch Blutlaugenkohle filtrirt, wodurch sie farblos wird, und alsdann mit einer verdünnten, von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure befreiten, tropfenweise zugesetzten Lösung von Platinchlorid gefällt, so lange noch eine Trübung entsteht, worauf der Niederschlag ausgewaschen, getrocknet und gewogen wird. Er

entspricht 0,44 von seinem Gewicht an Chinabasen. Auf diese Weise wurden von einer Drachme Chinarinde folgende Quantitäten Doppelsalz in Granen erhalten:

| | China fusca. | | China rubra. | | China regia. |
|---|---|---|---|---|---|
| Versuch 1. | 5,25 | — | 6,50 | — | 5,75 |
| „ 2. | 5,20 | — | 6,75 | — | 5,70 |
| „ 3. | 5,20 | — | 6,50 | — | 5,40 |

2. Veltmann's Probe. 50 Gran fein pulverisirte Chinarinde werden mit eben so viel reinem Quarzsand vermischt und alsdann mit 5 Tropfen Salzsäure von 1,17 spec. Gewicht und 20 Tropfen Alkohol befeuchtet; dieses Gemenge wird in eine lange Glasröhre gefüllt, die an dem einen Ende mit Mousselin, mit Leinenfasern bedeckt, zugebunden ist; auf dieses wird die durchfeuchtete Masse eingepackt, und darüber ein Gemische von 1½ Unzen Alkohol (dessen Stärke nicht angegeben ist) mit 20 Tropfen Salzsäure gegossen, mit der Vorsicht, dass dadurch die Masse nicht aufgerührt wird. Den von Veltmann beschriebenen Apparat, um vermittelst eines höhern Drucks den Alkohol hindurch zu treiben, übergehe ich, da ich ihn für überflüssig halte. Nachdem alle Flüssigkeit durchgelaufen ist, kann das im Chinapulver Zurückbleibende ausgepresst werden, wiewohl es nun ausgewaschen ist. Was nun in der sauren Flüssigkeit aufgelöst ist, wird mit Kalkerdehydrat ausgefällt; nach 12 Stunden hat die Flüssigkeit ihre braune Farbe verloren, sie wird filtrirt, der Niederschlag mit ein wenig kalten Alkohols ausgewaschen und zur Alkohollösung gegossen. Diese, die nun schwach alkalisch ist, wird genau mit Salzsäure neutralisirt, darauf mit Wasser vermischt und der Alkohol abgedunstet, so dass sich das weiche Harz völlig absondert, welches man abscheidet und auswäscht. Die Flüssigkeit wird bis zu 2 Drachmen eingedampft, worauf sie alsdann mit einigen Tropfen kaustischen Ammoniaks gefällt wird; der Niederschlag wird auf ein gewogenes Filtrum genommen, mit kaltem Wasser gewaschen, bei + 100° getrocknet und gewogen. Diese Methode wird für diejenige gehalten, welche das höchste Resultat gibt. Sie hat aber einen wesentlichen Fehler darin, dass sie die Salzbasen so leicht mit kohlensaurer Kalkerde verunreinigt gibt.

3. Scharlau's Probe. 120 Gran grobes Chinapulver werden mit 50 Tropfen concentrirter Kalilauge und so viel Wasser, als zur Bildung eines dicken Breies erforderlich ist, übergossen, dann 12 Stunden lang stehen gelassen und in der Luftcompressionspressen mit anderthalb Unzen Wasser ausgezogen. Was durchgeht, enthält Gerbsäure und deren Absatz, Fett, Harz und Chinasäure, verbunden mit Kali, aber keine der Chinabasen. Der Rückstand wird in derselben Presse mit 4 Unzen + 95° heissen Wassers, welches mit 30 Tropfen Schwefelsäure versetzt ist, ausgelaugt, nachdem man diese Flüssigkeit ¼ Stunde lang mit dem Chinapulver in Berührung gelassen hat. Das Durchgehende, was fast farbenlos ist, wird mit kohlensaurer Kalkerde gesättigt und dann 12 Stunden lang stehen gelassen. Es ist nun klar und farbenlos, und wird vom Gyps abfiltrirt, der ausgewaschen wird; die Flüssigkeit wird im Wasserbad zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen, die Lösungen mit etwas kohlensäurefreiem Kali gefällt, der Niederschlag auf ein gewogenes Filtrum genommen und getrocknet. Durch Aether werden die beiden Basen getrennt. Mit Recht dürfte zu bemerken sein, dass bei dieser Operation die Anwendung der Luftcompressionspresse gewiss nicht zur Erreichung einer grossen Genauigkeit beiträgt. Auf diese Weise wurde in grauer Chinarinde 2,92 Procent Cinchonin und 0,2 Proc. Chinin, in Königs-Chinarinde 3,32 Proc. Chinin und 0,28 Proc. Cinchonin, und in rother Chinarinde 2,17 Proc. Chinin und 1,08 Proc. Cinchonin gefunden.

4. Henry's Probe. Die Chinarinde wird mit Wasser, zu dem man ein wenig Schwefelsäure gemischt hat, ausgezogen, die Flüssigkeit genau mit kaustischem Ammoniak neutralisirt und darauf mit frisch bereiteter Galläpfelinfusion vermischt, so lange dadurch noch ein Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird mit kaltem Wasser gewaschen, gelinde gepresst, mit trocknem Kalkerdehydrat vermischt, im Wasserbade ausgetrocknet und dann mit Alkohol ausgekocht. Die Lösung in Alkohol wird zur Trockne verdunstet und der gebliebene Rückstand gewogen. Die Zersetzung durch Kalkerdehydrat ist gerade nicht erforderlich; man kann den gerbsauren Niederschlag auch trocknen und dann wägen, weil er eine Verbindung von 2 Atomen Eichengerbsäure und

1 Atom

1 Atom Pflanzenbase ist. Die Atomgewichte von Chinin und Cinchonin sind einander so gleich, dass dadurch kein bemerkenswerther Fehler entsteht. Die Cinchonin-Verbindung enthält 26,54, und die Chinin-Verbindung 27,6 Procent von der Basis.

Guibourt empfiehlt als eine allgemeine Prüfungsweise einer guten Chinarinde, sie gepulvert mit Wasser zu einem Brei zu mischen, und diesen nach ein Paar Stunden auszupressen. Setzt man dann zu der klaren Flüssigkeit schwefelsaures Natron, so entsteht, wenn die Rinde von guter Beschaffenheit ist, stets ein Niederschlag.

Als von gleicher Wirksamkeit mit der Chinarinde hat man schon öfters, unter diesem Namen, verschiedene, derselben ähnliche Rinden einzuführen versucht, die aber in ihrer Wirksamkeit der wirklichen China weit nachstehen. Solche waren:

Die Rinde von *Portlandia hexandra (?)*, *China de Carthagena* genannt. Nach der Analyse von Pelletier und Caventou enthält diese Rinde: gelben Farbstoff, Gerbsäure, welche die Leimauflösung und den Brechweinstein fällt und die Eisenoxydsalze schwarzbraun, aber bei Beimischung des Gerbsäureabsatzes grün färbt, Gerbsäureabsatz, wie Chinaroth, chinasaures Cinchonin und Chinin, chinasauren Kalk, Gummi, Stärke und Holzfaser. Die Bestandtheile dieser Rinde werden sehr schwer sowohl von Wasser als von Alkohol angegriffen. Zur Ausziehung derselben liessen sie den Alkohol in Papins Digestor darauf wirken. Die Ursache dieser Schwerlöslichkeit scheint von einer ungewöhnlich grossen Menge Extractabsatz herzurühren, von dem sie umschlossen sind. Diese unächte Chinarinde gibt mit den angeführten Reagentien dieselben Reactionen, wie die ächte. — Die Versuche, welche mit den aus Portlandia hexandra bereiteten Cinchonin- und Chininsalzen zur Vertreibung von Wechselfiebern angestellt wurden, schlugen gänzlich fehl. Im Uebrigen verweise ich auf die in den angeblichen Chinarinden gefundenen Salzbasen, Bd. VI. p. 365.

Die Rinde von *Exostemma floribunda*, *China Piton*, *China de S. Domingo* oder *China de Sta. Lucia* genannt, ist von denselben analysirt, und enthält: einen in Wasser schwerlöslichen, sehr bitteren Stoff, der von Säuren leicht

aufgelöst wird, und mit denselben nicht krystallisirende Verbindungen gibt, einen gelben Farbstoff, der aus der wässrigen Auflösung des mit Alkohol bereiteten Extracts durch Digeriren mit reiner Talkerde gefällt wurde, dem Chinaroth ähnlicher Extractabsatz, eine Säure, die, wie die Chinasäure, mit Kalkerde und Talkerde leicht auflösliche Salze gibt, die aber den Bleizucker fällt, und endlich Holzsubstanz. Sie halten es indessen für möglich, dass diese Säure Chinasäure sei, und dass der Niederschlag mit Bleizucker von einem anderen Stoff herrühren könne. Die Infusion von dieser Rinde fällt die Leimauflösung und das Antimonsalz; sie wird vom Eisenoxydsalz grün, wird aber unbedeutend von Galläpfelinfusion getrübt.

*China nova* ist die Rinde von einem noch unbekannten Baum; Pelletier und Caventou fanden darin: Talg, einen rothen, harzähnlichen Stoff, der grösstentheils Gerbsäureabsatz war, und der, in kochendem Wasser aufgelöst, die Leimauflösung, aber nicht das Antimonsalz fällte, und von Kali und von concentrirter Essigsäure weniger leicht aufgelöst wird, als Chinaroth, ferner Gerbsäure, welche die Leimauflösung, aber nicht das Antimonsalz fällt und in den Eisenoxydsalzen einen braunen Niederschlag bewirkt, einen gelben Farbstoff, Gummi, Stärke, eine eigene Säure, Chinovasäure (*Acide kinovique*) genannt, Spuren einer vegetabilischen Salzbasis, die Gruner für eine eigenthümliche hält (Bd. VI. p. 366), und Holzfaser.

Die *Chinovasäure* hat mit den fetten Säuren, besonders der Talgsäure, die grösste Aehnlichkeit, obgleich sie ohne vorhergehende Saponification erhalten wird. Man erhält sie aus dem mit Alkohol bereiteten Extract, indem man es mit Alkohol und reiner Talkerde behandelt; die Erde hält in unauflöslicher Verbindung den Farbstoff, Gerbsäure, Extractabsatz, und die Säure löst sich in Verbindung mit Talkerde in der Flüssigkeit auf, die man abfiltrirt und mit einer Säure fällt. Die Chinovasäure scheidet sich in weissen Flocken ab, die nach dem Trocknen glänzend, weiss und leicht sind. Sie ist sehr unbedeutend in Wasser löslich, wird aber leicht von Alkohol und Aether aufgelöst; aus der Auflösung in Alkohol wird sie durch Wasser in Flocken niedergeschlagen. Mit Salzbasen bildet sie eigene Salze, die mit der grössten

Leichtigkeit von anderen Säuren zersetzt werden; mit den Alkalien bildet sie sehr leichtlösliche Salze, mit Baryt- und Kalkerde schwerlösliche, die jedoch leichter auflöslich sind, als die Säure selbst, und die auch von Alkohol und Aether aufgelöst werden, mit Talkerde gibt sie ein in Wasser, Alkohol und Aether lösliches Salz, dessen Auflösung die der neutralen Salze von Silber, Blei, Kupfer und Eisen nicht fällt; dagegen entsteht mit neutralem essigsauren Bleioxyd und mit Quecksilberchlorid schwache Trübung. Auch fällt sie die Cinchoninsalze.

*Chinovabitter.* Bei Untersuchung dieser Rinde hat Winckler darin eine eigenthümliche krystallisirende Substanz gefunden, deren Ausziehung auf folgende Weise geschieht: Die Rinde wird in dem Robiquet'schen Extractionsapparate mit Aether ausgezogen. Der Aether wird wieder abdestillirt und der Rückstand mit seinem 16fachen Gewicht 80procentigen Alkohols behandelt. Es bleibt dann eine fettige Substanz zurück. Die gelbe Lösung wird leicht durch thierische Kohle entfärbt, dann daraus der grösste Theil des Alkohols abdestillirt, die zurückbleibende Lösung noch warm mit ein wenig Ammoniak vermischt, um eine Portion Chinovasäure zurückzuhalten, und mit Wasser ausgefällt; dabei scheidet sich ein weisses Pulver ab, welches, wohl ausgewaschen und getrocknet, eine eigenthümliche Substanz ist, die er *Chinovabitter* genannt hat. Es ist ein milchweisses Pulver, von bitterem Geschmack, in Alkohol nach allen Verhältnissen löslich, auch löslich in Aether, aber wenig bemerkbar in Wasser löslich. Die Lösung in Alkohol liefert bei der freiwilligen Verdunstung einen krystallinischen Rückstand. Es schmilzt beim gelinden Erhitzen zu einem dickflüssigen gelblichen Liquidum, welches harzähnlich erstarrt und dann leicht zu pulverisiren ist. Es kann nicht sublimirt werden, vereinigt sich nicht mit Säuren und Alkalien, wiewohl es beim Kochen sowohl in Salzsäure als in kaustischem Kali auflöslich ist.

Die Eigenschaften dieses Körpers stimmen nach dem Angeführten so genau mit denen des Smilacins überein, dass Buchner d. J. durch eine genaue Vergleichung derselben dargethan hat, dass sie sowohl in Betreff ihrer Eigenschaften als Zusammensetzung vollkommen identisch sind. Das Chi-

novabitter verliert beim Trocknen bei + 100° = 8,53 Proc. chemisch gebundenen Wassers, und ist von ihm zusammengesetzt gefunden aus: 62,56 Kohlenstoff, 8,70 Wasserstoff und 28,73 Sauerstoff, was vollkommen mit den Analysen des Smilacins übereinstimmt.

Neuerlich hat man aus Columbien eine Rinde erhalten, die zu dem Genus Cinchona zu gehören scheint, und die einen rothen Farbstoff, vermuthlich Gerbsäureabsatz, enthält, der sich im Decoct der Rinde mit schmutziggelber Farbe auflöst, und sich daraus beim Erkalten mit purpurrother Farbe niederschlägt. In Alaun gebeitzte Seide färbt sich, nach Kuhlmann's Versuchen, in diesem Decoct schön roth; Wolle weniger schön, aber tief, und Baumwolle gar nicht. Säuren wirken nicht auf das Gefärbte, wohl aber Alkalien. Durch Kochen in Seifenwasser wird die Farbe erhöht. In dem vom Farbstoff befreiten Decoct blieben Chinin und Cinchonin zurück, die sich daraus gewinnen lassen.

*Cornus florida.* Die Wurzelrinde dieser Pflanze ist in Amerika als ein Mittel gegen intermittirende Fieber in Ruf gekommen. Dadurch veranlasst, glaubte Carpenter darin eine Pflanzenbase gefunden zu haben, die er *Cornin* nannte. Diese Substanz ist seitdem von Cockburn und Geiger vergebens darin gesucht worden. Der erstere fand in dieser Wurzel eine kleine Menge einer in Aether auflöslichen krystallisirenden Substanz, die keine basischen Eigenschaften hatte, Gerbsäure, Gallussäure, Gummi, Harz, Oel, Wachs, bitteres Extract, rothen Farbstoff, Pflanzenfaser, und in der Asche die gewöhnlichen Bestandtheile der Asche von Pflanzen. Geiger fand darin zwei krystallisirende Substanzen, wovon die eine sehr bitter war, sich in Wasser und Alkohol löste, sauer reagirte und, von den versuchten Salzlösungen, nur durch Bleiessig und salpetersaures Silberoxyd gefällt wurde. In höherer Temperatur wurde sie zersetzt, aber nicht verflüchtigt. Die andere war, allem Anscheine nach, ein krystallisirendes Harz. Mangel einer zureichenden Menge von Rinde verhinderte die weitere Untersuchung dieser Substanzen. Inzwischen fand er darin keine Spur von einer Pflanzenbasis. Geiger schlägt vor, den elektronegativen, krystallisirenden Körper *Corniin* zu nennen.

*Croton Cascarilla.* Nach Trommsdorff's Analyse enthält die Cascarille:

| | |
|---|---|
| Flüchtiges grüngelbes, wie die Rinde durchdringend riechendes Oel von 0,938 spec. Gew. . . . | 1,6 |
| Braunes, weiches und schwach bitteres Harz . . . | 15,1 |
| Bitteres Extract mit Gummi u. Spuren von Chlorkalium | 18,7 |
| Holzfaser . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 65,6 |
| | 101,0 |

Eine kalte Infusion von dieser Rinde ist dunkel braungelb und hat einen starken Geruch; von Eisensalzen wird die Farbe verdunkelt, aber nicht grün; weinsaures Antimonoxydkali wird nicht davon gefällt, und Alkalien bewirken darin keinen Niederschlag.

Das in der Analyse aufgeführte *Harz* ist ein Gemische von zweien, die wir Alphaharz und Betaharz der Cascarille nennen können. Sie werden von einander getrennt, wenn man sie in Alkohol löst, und diese Lösung mit einer Lösung von essigsaurem Kupferoxyd in Alkohol fällt. Dabei fällt das Resinat des Betaharzes nieder. Man kann sie auch durch Aether scheiden, worin sich das Alphaharz auflöst, während das andere zurückbleibt. Das Alphaharz hinterbleibt nach der Verdunstung des Aethers dunkelgelb, glänzend und hart. Es besitzt einen aromatischen, etwas Moschus ähnlichen Geruch. Beim Kauen erweicht es und schmeckt bitter und gewürzhaft. Bei $+58^0$ erweicht es und schmilzt bei $+90^0$. Bei der trocknen Destillation liefert es keine Spur von Ammoniak. Es löst sich leicht in wasserfreiem Alkohol und in Aether, und diese Lösungen röthen das Lackmuspapier nicht. Es ist auch löslich in warmem Terpenthinöl und in kochenden fetten Oelen. In Salzsäure ist es unlöslich, von kochender Essigsäure wird es aber aufgelöst und daraus durch Wasser gefällt. Weder von Kali noch von Ammoniak wird es beim Kochen aufgelöst. Es ist vollkommen indifferent und seine Lösung in Alkohol wird weder von essigsaurem Blei- noch Kupferoxyd gefällt. Dieses scheint den hauptsächlich wirksamen Bestandtheil der Rinde auszumachen. — Das *Betaharz* dagegen, welches nach Behandlung mit Aether zurückbleibt, ist elektronegativ. Es ist braun, gibt ein zimmetbraunes Pulver, ist geruch- und ge-

schmacklos. Erst bei + 110° erweicht es, schmilzt bei + 120° und riecht bei stärkerem Erhitzen wie Colophon. Bei der trocknen Destillation liefert es kein Ammoniak. Es wird leicht von Alkohol aufgelöst und diese Lösung röthet Lackmuspapier. In Aether, in den flüchtigen und fetten Oelen und in Essigsäure ist es unlöslich. Dagegen wird es leicht von Alkalien aufgelöst und von Säuren unverändert daraus gefällt. Seine Lösung in Alkohol gibt mit essigsaurem Bleioxyd einen aschgrauen und mit essigsaurem Kupferoxyd einen chocoladebraunen Niederschlag.

Der *Extractivstoff*, welcher neben den Harzen durch Alkohol ausgezogen wird, und welcher nach dem Abdestilliren des Alkohols durch Wasser davon getrennt wird, ist nach Verdunstung eine dunkle, honiggelbe Masse, die in Fäden gezogen werden kann, die aber durch Austrocknen in der Wärme hart wird, an der Luft aber wieder erweicht. Ihr Geschmack ist bitter, aber nicht gewürzhaft oder dem Geschmack der gekaueten Rinde ähnlich. Sie zeigte keine bemerkenswerthe Reactionen mit Matallsalzen, weil die, welche sich in geringem Grade zeigten, offenbar der Einmischung von einigen pflanzensauren Salzen und einer Spur von eisengrünender Gerbsäure angehören. *Gummi* wurde aus der mit Alkohol ausgezogenen Rinde erhalten durch Behandlung mit warmem Wasser. Nach dem Ausfällen aus seiner concentrirten Auflösung durch Alkohol wird es braun, zähe und schwer zu pulverisiren. Vom Wasser wird es vollständig wieder aufgelöst, und mit Salpetersäure liefert es Schleimsäure.

*Daphne Mezereum.* Die Rinde von diesem Strauch wird Seidelbast genannt. Sie ist von C. G. Gmelin und Bär analysirt worden, welche darin fanden: *Wachs*, scharfes *Harz*, einen eigenen krystallisirenden Stoff, den sie *Daphnin* nennen, einen gelben *Farbstoff*, *zuckerartiges Extract*, *Gummi*, *braunrothes Extract*, freie *Aepfelsäure*, *Salze* von dieser Säure mit *Kali*, *Kalkerde und Talkerde*, vielleicht auch mit Eisenoxyd und Thonerde, *phosphorsauren Kalk*, Spuren von *phosphorsaurem Kali*, *Holzfaser*, *Kieselerde.* — Wird diese Rinde mit Alkohol gekocht, so scheidet sich beim Erkalten des siedendheiss filtrirten Decocts das Wachs ab,

welches alle Charactere dieser Art vegetabilischen Fettes besitzt. Beim Abdestilliren des Alkohol-Decoctes geht nichts Flüchtiges über, und es bleibt ein Extract zurück, welches durch Wasser in ein aufgelöst bleibendes Harz und in eine hellgelbe Auflösung zerlegt wird. Das Harz ist der characteristische Bestandtheil der Rinde und ist die Ursache ihrer blasenziehenden Eigenschaft. Es ist so dunkelgrün, dass es schwarz aussieht, es ist hart und von muschligem Bruch. Sein Geschmack ist äusserst scharf, er wird zwar nicht im ersten Augenblick bemerkt, hält aber sehr lange an. Es ist für sich etwas in Wasser löslich, wird es aber bei weitem mehr in Vermischung mit den übrigen Bestandtheilen der Rinde; in Alkohol löst es sich mit dunkelgrüner, in die braune übergehender Farbe auf; von Aether wird es mit hellgrüner Farbe aufgelöst. Bei der Destillation gibt es kein Ammoniak. Salzsäure entwickelt damit im Kochen einen höchst unangenehmen narcotischen Geruch, zersetzt, unter Auflösung, eine geringe Menge davon, lässt aber das meiste unaufgelöst. Salpetersäure bildet damit Oxalsäure und eine hellgelbe, harzartige Substanz. Durch fortgesetzte Einwirkung wird letzteres in Welter's Bitterstoff und in künstliche Gerbsäure verwandelt. Dieses Harz scheint indessen keine ungemengte Substanz, sondern eine harzähnliche Verbindung eines scharfen, blasenziehenden fetten Oeles mit einem anderen Stoff zu sein, denn wird das in Alkohol aufgelöste Harz mit einer Auflösung von Bleizucker in Alkohol vermischt, so entsteht ein meergrüner Niederschlag, und nachdem aus der abfiltrirten Flüssigkeit das überschüssige Bleisalz durch Schwefelwasserstoffgas abgeschieden worden ist und die Flüssigkeit abgedampft wird, so scheidet sich das Oel in dickflüssigen, goldgelben Tropfen ab. Die Flüssigkeit hat einen unangenehmen, beim Abdampfen verschwindenden Geruch. Das Oel erregt auf der Zunge und im Munde nach wenigen Augenblicken ein starkes Brennen, und zieht auf der Haut Blasen; es saponificirt sich leicht und ohne Entwickelung eines unangenehmen Geruchs; wird aber die Seife mit Weinsäure destillirt, so entwickelt sich ein starker Geruch nach Phosphorwasserstoffgas, und man erhält ein Destillat von einem süsslich scharfen Geschmack, welches im Geruch und Geschmack täuschende Aehnlichkeit

mit schwachem Zimmtwasser hat, und das zugleich etwas Essigsäure enthält. In der Retorte bleiben, mit Weinstein vermischt, fette Säuren, die keine Schärfe haben. Der Geruch nach Phosphorwasserstoff rührt wirklich von Phosphor her; denn wird das Oel, oder das Harz, vor der Zerlegung mit Salpeter verbrannt, so findet man in der verbrannten Masse Phosphorsäure. Dieses scharfe fette Oel hat demnach einen Bestandtheil mehr, als die gewöhnlichen, nämlich Phosphor, gleich wie die blasenziehenden flüchtigen Oele Schwefel enthalten. — Der durch Bleizucker gefällte Theil vom Harze gibt, nach dem Vermischen mit Alkohol, Zersetzen mit Schwefelwasserstoff, Abfiltriren vom Schwefelblei (welches nicht rein schwarz, sondern braun ist, und nicht weiter untersucht wurde) und Abdampfen, eine braune Masse, woraus wasserfreier Alkohol den gefärbten Stoff auszieht und eine fast weisse, schmierige Masse hinterlässt, die nicht weiter untersucht wurde. Die Auflösung in Alkohol reagirt sauer, riecht unangenehm, und dieser Geruch wird durch Zusatz von Alkali noch vermehrt, wodurch er knoblauchartig, aber noch widriger wird. Er scheint von einem eigenen Extractivstoff herzurühren, der bei jeder Abdampfung neue Quantitäten von stinkendem Absatz gibt, welcher durch zugemischtes Alkali einen unangenehmeren Geruch bekommt. — Diese Stoffe verdienen eine ausführlichere Untersuchung.

Wird die gelbe Auflösung in Wasser, die das Harz ungelöst zurückliess, in einer Retorte abgedampft, so erhält man ein übelriechendes Destillat von wenig merkbar scharfem Geschmack, das von neutralem und von basischem essigsauren Bleioxyd gelinde getrübt wird; aber weder sauer, noch alkalisch reagirt. Die abgedampfte Auflösung gibt mit Bleiessig einen schwefelgelben Niederschlag. Die filtrirte und durch Schwefelwasserstoffgas vom Bleisalz befreite Flüssigkeit lässt, zum Extract abgedampft und mit wasserfreiem Alkohol behandelt, braunen Extractivstoff ungelöst, und der Alkohol zieht einen Stoff, das Daphnin aus, der durch Abdampfen in Krystallen erhalten wird, dessen Menge aber gering ist.

Das *Daphnin* ist in kaltem Wasser schwerlöslich, aber leicht auflöslich in kochendheissem, woraus es beim Erkalten in farblosen Krystallen von etwas zusammenziehendem und

bitterem Geschmack anschiesst. Es ist in Alkohol und Aether auflöslich. Alkali färbt die Auflösung gelb, beim Sättigen des Alkali's verschwindet aber diese Farbe. Diese Substanz ist weder sauer noch basisch, und sie halten sie für mit Asparagin analog. Salpetersäure verwandelt das Daphnin in Oxalsäure; Bleizucker fällt nicht seine Auflösung, wenn es rein ist, aber mit anderen Substanzen wird es davon theilweise gefällt. — Die mit Bleizucker gefällte gelbe Masse gibt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt, zwei Stoffe, wovon der eine in der Flüssigkeit aufgelöst, der andere mit dem Schwefelblei gefällt ist. Der erstere bildet nach dem Abdampfen ein hellgelbes, nicht krystallisirendes, süsses Extract, das sich in Weingährung versetzen lässt und mit Salpetersäure eine Menge Oxalsäure gibt. Der andere wird durch kochendes Wasser aus dem Schwefelblei aufgelöst, und schlägt sich beim Erkalten in gelben Flocken nieder. Er schmeckt zusammenziehend, wird von Alkohol gelöst, und fällt den Bleizucker mit gelber, und schwefelsaures Eisenoxyd mit rothgrauer Farbe. Er gleicht einer Verbindung von Gerbsäure mit Stärke oder einem stärkeartigen Gummi. Wird die mit Alkohol ausgezogene Rinde mit kaltem Wasser behandelt, so erhält man ein hell braungelbes Gummi, welches mit Salpetersäure Schleimsäure und Oxalsäure gibt, nach einiger Zeit von Galläpfelinfusion stark und weissgrün gefällt wird, und bei der Destillation Ammoniak gibt. Es wird von neutralem und basischem essigsauren Bleioxyd gefällt. Kochendes Wasser zieht aus der Rinde mehr davon aus, als kaltes. — Sowohl Wasser, als Essig, womit man Seidelbast behandelt, lösen nicht unbedeutend vom Harz auf, das man aus dem Extract durch die gewöhnlichen Mittel abscheiden kann.

*Daphne alpina* enthält dieselben Bestandtheile, aber den krystallisirenden Stoff in grösserer Menge, als D. Mezereum; er wurde darin zuerst von Vauquelin entdeckt und dann von C. G. Gmelin dargestellt, welcher bei seinen Untersuchungen die Angaben nicht bestätigt fand, die ich Bd. VI. p. 373, nach Vauquelin, über eine flüchtige Salzbase in der Daphne mitgetheilt habe.

*Exostemma floribunda* ist schon unter Cinchona erwähnt worden.

*Fraxinus excelsior.* Von der in der Heilkunde viel angewandten Rinde dieses Baumes besitzen wir noch keine vollständige chemische Untersuchung. Sie enthält eine intensiv bittere Substanz, die noch nicht sicher isolirt worden ist. Keller hat angegeben, dass, wenn die Infusion der Eschenrinde mit Bleiessig gefällt, filtrirt, von überschüssigem Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff befreit, wieder filtrirt und nun zu einem dünnen Syrup verdunstet wird, nach einigen Tagen aus diesem Krystallwarzen anschiessen. Diese Krystalle scheinen feine, sechsseitige Prismen zu sein, die in der Luft nicht verändert werden, sich leicht in Wasser und Alkohol, aber schwer in Aether auflösen. Keller betrachtet diese Substanz, die er *Fraxinin* nennt, als eine Salzbasis, aber Buchner und Herberger, die seine Versuche wiederholt und sie gleichfalls erhalten haben, erklären, dass es keine basische Eigenschaften besitze. Seine Lösung in Wasser wird auf dieselbe Weise, wie Aesculin, schillernd, so dass dieses ihm beigemischt zu sein scheint, weil das eigentliche Fraxinin sich davon durch seine Leichtlöslichkeit und seine intensive Bitterkeit unterscheidet.

*Laurus Cassia.* Die Rinde von dieser Zimmetbaumart enthält, nach Bucholz:

| | |
|---|---|
| Flüchtiges Oel . . . . . . . . . . . . . . | 0,8 |
| Geschmackloses, gelbbraunes, weiches Harz . . . . | 4,0 |
| Gummihaltiges Extract . . . . . . . . . . . . | 14,6 |
| Holzfaser mit einem Pflanzenschleim . . . . . . | 64,3 |
| Wasser (und Verlust) . . . . . . . . . . . . | 16,3 |
| | 100,0 |

Vauquelin fand in einer anderen Zimmetart 8 Proc. Gerbsäure, welche die Eisenoxydsalze grün färbt.

*Laurus Cinnamomum.* Der ächte, ceylonsche Zimmet ist von Vauquelin analysirt worden. Er fand darin sehr viel flüchtiges Oel, welches ich schon Bd. VI. p. 614 beschrieben habe, ein weiches, aromatisches, durch Aether ausziehbares Harz, eisengrünende Gerbsäure, Gerbsäureabsatz, Gummi, und endlich über 80 Procent Holzfaser.

*Liriodendron tulipifera.* Aus der Wurzelrinde des Tulpenbaums hat Emmet eine eigenthümliche krystallisirende Substanz ausgezogen, die er *Liriodendrin* genannt hat. Man extra-

hirt die Rinde mit Alkohol, destillirt diesen dann ab, und concentrirt zuletzt in einem offenen Gefässe zur Honigdicke. Aus dieser Flüssigkeit scheiden sich ölartige Tropfen ab, welche Liriodendrin enthalten, und welche man besonders nimmt. Zu der eingekochten Flüssigkeit werden einige Tropfen Ammoniak gesetzt, welches das übrige Liriodendrin sogleich niederschlägt. Es wird, zur Ausziehung von Harz und Farbstoff, mit einer wässrigen Lösung von kaustischem Kali so lange gewaschen, als sich diese noch färbt. Der Rückstand wird getrocknet und bei einer Temperatur von +30° in concentrirtem Alkohol aufgelöst. Die Lösung ist olivengrün; sie wird mit Wasser vermischt, bis sie wie eine weisse Milch geworden ist; beim Erkalten setzt sich alsdann das Liriodendrin in Krystallen, oder wenn nicht Wasser genug vorhanden war, als ein bräunliches harzartiges Magma ab. Die milchige Flüssigkeit wird von den Krystallen abgegossen; diese bilden feine Blättchen, der Borsäure ähnlich, und werden durch Umkrystallisiren nadelförmig, oder in kleinen rechtwinkligen Tafeln erhalten. Aus der milchigen Flüssigkeit erhält man zwar noch mehr Liriodendrin, aber nicht so rein. Die Rinde scheint davon 6 Procent zu enthalten, wovon aber nur die Hälfte in reinen Krystallen erhalten wird. Diese Substanz, deren Bereitung wohl bedeutend verbessert werden könnte, besitzt einen bitteren Geschmack, der erst nach einer Weile in seiner ganzen Stärke bemerkbar wird. Es schmilzt bei +83°. Bei einer wenig höhern Temperatur gibt es einen weissen Rauch, der sich als ein durchsichtiger, farbloser Ueberzug verdichtet. Ein Theil aber wird zersetzt und hinterlässt eine braune, harte, harzartige, nicht flüchtige Masse. Das Liriodendrin ist wenig in kaltem Wasser löslich, etwas mehr in kochendheissem. Seine besten Lösungsmittel sind Alkohol und Aether. Die Lösungen sind farblos und reagiren weder sauer noch alkalisch. Jod färbt die Lösung gelb. Chlor verwandelt es in Harz. Salpetersäure soll es ohne Zersetzung auflösen und davon abgeraucht werden können. Von concentrirter Schwefelsäure wird es in ein braunes Harz, und von Salzsäure in eine grüne Materie verwandelt. Von Alkalien wird es nicht mehr aufgelöst, als vom Wasser, aber sie fangen bald an, es zu zersetzen.

*Phillyrea media.* Die Rinde dieses im südlichen Europa

wachsenden Strauchs enthält eine eigenthümliche, krystallisirende Substanz, die *Phillyrin* genannt, und vor einiger Zeit von Carbonieri als ein wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber vorgeschlagen worden ist. Sie wird auf folgende Weise bereitet: 20 Pfund gröblich gepulverte Rinde werden 2 Stunden lang mit 120 Pfund Wasser gekocht, das Decoct abgegossen und das Rindenpulver noch einmal ½ Stunde lang mit 60 Pfund Wasser gekocht. Die Abkochungen werden gemischt, verdunstet bis auf 30 Pfund, mit Eiweiss geklärt, mit Kalkmilch vermischt, bis alle freie Säure darin gesättigt ist und die Flüssigkeit alkalische Reaction angenommen hat. Dann wird sie 3 Wochen oder 1 Monat lang nicht filtrirt aufbewahrt. Hierauf wird das Flüssige abgegossen und der Bodensatz ausgepresst. Dieser ist schwarzgrün und wird im Wasserbade wohl ausgetrocknet, zu Pulver zerrieben und mit Alkohol, zuerst mit 3 Pfund und dann mit 1½ Pfund, ausgekocht, worauf man das Ungelöste mit warmem Alkohol wohl auswäscht. Die mit einander vermischten spirituösen Auflösungen werden 24 Stunden lang mit 1½ Unzen Blutlaugenkohle digerirt, filtrirt, 2 Drittheile Alkohol daraus abdestillirt, der Rückstand mit 6 Pfund Wasser vermischt, dann der Rest des Alkohols davon abdestillirt, und die wässrige Lösung in der Retorte langsam erkalten gelassen. Dabei krystallisirt das Phillyrin in glänzenden Blättchen aus, die gesammelt, abtropfen gelassen und getrocknet werden. Dann bildet es eine silberglänzende, farblose Masse, die zwischen 7 und 8 Unzen beträgt. Das Phillyrin kat keinen Geruch und sein Geschmack, der anfänglich kaum bemerkbar ist, wird hinterher bitter. Von kaltem Wasser wird es wenig, aber viel mehr von kochendem gelöst. Seine Krystalle werden am schönsten, wenn 1 Theil Phillyrin in 40 Theilen kochenden Wassers gelöst und die Lösung langsam erkalten gelassen wird. In Alkohol ist es leichtlöslich, aber viel mehr in kochendem als in kaltem. Auch wird es von Aether aufgelöst, aber weniger leicht, als von Alkohol. Fette und flüchtige Oele lösen es nicht. Verdünnte Säuren und Alkalien lösen nicht mehr davon, als ein gleiches Volum von Wasser. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit rothbrauner Farbe aufgelöst, aber dabei zersetzt. Salpetersäure verwandelt es in

einen gelben harzähnlichen Körper, wobei sich aber keine Oxalsäure erzeugt. Diese Substanz ist also dem Salicin, Populin, u. s. w. analog.

*Pinus sylvestris.* Der innere Theil der jungen Kiefernrinde wurde vor mehreren Jahren von Westring gegen intermittirende Fieber vorgeschlagen, was eine von mir damit in Beziehung auf die Chinarinde vergleichend vorgenommene Analyse veranlasste. Ich fand darin:

| | |
|---|---|
| Weiches Harz | 6,92 |
| Gerbsäure mit Absatz | 6,65 |
| Durch Bleiessig nicht fällbares, zuckerhaltiges und dabei bitteres Extract | 15,0 |
| Chinasauren Kalk | 0,53 |
| Gelatinirenden Stoff | 18,15 |
| Feuchtigkeit und Verlust | 5,25 |

Das weiche Harz ist eigentlich eine Verbindung von Harz mit flüchtigem Oel; es hat einen angenehmen Tannengeruch, den es allmälig, während es erhärtet, verliert; es ist grünlichbraun, und seine Auflösung in Alkohol grüngelb. Die gelatinirende Substanz hat so ganz die von Braconnot von der Pectinsäure angegebenen Charactere, mit Ausnahme der Eigenschaft, das Lackmuspapier zu röthen, die ich nicht untersuchte, da diese Analyse 16 Jahr älter, als Braconnot's Entdeckung ist, dass ich kein Bedenken trage, sie für Pectinsäure zu halten, die bei der Analyse zum Theil mit Kali vereinigt war. Die Holzfaser der jungen Rinde hatte alle Eigenschaften der stärkeartigen Faser der Kartoffeln; sie quoll zu einer gallertartigen Masse auf und wurde beim Trocknen hornartig. Es scheint hieraus hervorzugehen, dass der Gallertsäure eine gewisse Menge Stärke eingemengt war, was das Nahrhafte der Kiefernrinde ausmacht, die in unfruchtbaren Jahren in den nördlichen Ländern statt des Brodes gebraucht wird.

*Pinus maritima.* Die Rinde von dieser Pinusart ist von Nardo analysirt worden, welcher darin fand:

| | |
|---|---|
| Eisengrünende Gerbsäure | 52,195 |
| Extractivstoff | 10,395 |
| Gummiartigen Extractivstoff | 6,885 |
| Gummi (Nardo's Schleim) | 3,960 |

| | |
|---|---|
| Harz . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 1,035 |
| Extractabsatz . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,485 |
| Pflanzenfaser . . . . . . . . . . . . . . . . | 25,140 |

Der sogenannte Extractivstoff enthielt einen Körper, der in 6seitigen Tafeln anschoss, der aber nicht näher bestimmt wurde. Er krystallisirte aus dem von der Rinde gemachten, bis zur Syrupsconsistenz abgedampften Wasserextract, als es einige Zeit lang stehen gelassen wurde.

*Populus tremula.* Die Rinde der Zitterpappel ist durch die neueren Untersuchuugen von Braconnot merkwürdig geworden. In den vereinigten Staaten wird die Rinde von Populus tremuloïdes als Fieber heilendes Mittel gebraucht. Da Populus tremula viel Aehnlichkeit hat mit Populus tremuloïdes, und ihre Rinde eine besondere, der Chinarinde ähnliche Bitterkeit besitzt, so glaubte Braconnot, in dieser Rinde ein fiebertreibendes Princip zu entdecken. Es gelang ihm in der That, aus der Rinde der Zitterpappel eine fieberheilende Substanz abzuscheiden, in der er das *Salicin* erkannte. Gleichzeitig entdeckte er darin noch eine andere krystallisirbare Substanz, die er Populin genannt hat. Die Infusion der Rinde der Zitterpappel bringt mit Eisenoxydsalzen, Brechweinstein, Thierleim und Gallusaufguss genau dieselben Reactionen hervor, wie ein Infusum der Chinarinde. Ausser Salicin und Populin enthält diese Rinde eine besondere Art Gerbsäure, welche viel Aehnlichkeit mit der Gerbsäure von verschiedenen Chinarinden hat, und welche einen Absatz bildet, der dem Chinaroth vollkommen ähnlich ist. Die Gerbsäure der Zitterpappel besitzt die characteristische Eigenschaft, an der Luft eine hellgrüne Farbe anzunehmen, wenn sie mit gebrannter Talkerde übersättigt worden ist. Mit Kalkerde trifft diese Reaction nicht ein, und sie verhält sich nicht anders, als wenn man Kalkerde auf andere Arten von Gerbsäure wirken lässt. Braconnot hat dafür den Namen Corticin vorgeschlagen, weil diese Substanz sehr häufig in Rinden angetroffen wird. Ausserdem hat Braconnot in der Rinde der Zitterpappel gefunden: Gummi; eine besondere, in Alkohol und Wasser lösliche Substanz, welche Gold, Silber und Quecksilber aus ihren Lösungen reducirt; weinsaures Kali und weinsaure Kalkerde; Pectinsäure und Holzfaser. Endlich hat Braconnot bei einem

seiner Versuche zu finden geglaubt, dass sich Benzoësäure gebildet habe.

*Ausziehung des Salicins und des Populins.* Man fällt ein gesättigtes Decoct der Rinde der Zitterpappel mit basischem essigsauren Bleioxyd, filtrirt und fällt das überschüssig zugesetzte Blei durch Schwefelsäure. Dann wird die filtrirte Flüssigkeit verdunstet, und gegen das Ende der Verdunstung etwas Thierkohle zugefügt, kochend filtrirt und an einen kalten Ort gestellt. Das Salicin krystallisirt dann allmälig aus. Die Eigenschaften dieser Substanz sind bei dem Artikel von der Rinde der *Salix alba* beschrieben. Wenn kein Salicin mehr auskrystallisirt, so sättigt man die überschüssig zugesetzte Schwefelsäure mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali. Dabei bildet sich ein Niederschlag, welcher das Populin ist, welches zwischen doppeltem Löschpapier gepresst und in kochendem Wasser aufgelöst wird, worauf beim Erkalten das Populin krystallisirt. Auch die Blätter der Zitterpappel enthalten Populin und selbst mehr als die Rinde. Um es daraus zu erhalten, fällt man das Decoct der Blätter mit basischem essigsauren Bleioxyd, filtrirt die Flüssigkeit und verdunstet sie bis zur Syrupsdicke. Während dem Erkalten setzt sich dann das Populin aus diesem Syrup als eine sehr voluminöse, krystallinische Masse ab. Dann wird es ausgepresst, in 160 Theilen kochenden Wassers aufgelöst, die Lösung mit Thierkohle gemengt und, nachdem sie einige Zeit damit gekocht hat, noch ganz heiss filtrirt, worauf das Populin in weissen, seideartigen, ausserordentlich feinen Nadeln auskrystallisirt, so dass die ganze Flüssigkeit sich dadurch verdickt.

Das Populin hat einen bitteren und süsslichen Geschmack, ähnlich dem Süssholz. Es ist sehr leicht, schmilzt beim Erhitzen leicht zu einem farblosen, durchsichtigen Liquidum, bläht sich bei höherer Temperatur auf und wird zersetzt. Bei der trocknen Destillation erhält man ausser andern Zersetzungsproducten ein scharfes Brenzöl, und in blättrigen Krystallen sich sublimirende Benzoësäure. Im Feuer brennt das Populin wie Harz mit einer leuchtenden, rusenden Flamme und unter Verbreitung eines aromatischen Geruchs. Zur Lösung bedarf es 2000 Theile kalten und ohngefähr 70 Th.

kochenden Wassers. Löslicher ist es in kochendem Alkohol, so dass die Lösung beim Erkalten zu einer Masse erstarrt. Phosphor, Chlor und Jod scheinen auf nassem Wege nicht auf Populin zu wirken. Verdünnte starke Mineralsäuren und Essigsäure lösen das Populin in der Kälte auf. Alkalien fällen es unverändert aus der sauren Lösung. Concentrirte Schwefelsäure und Phosphorsäure zersetzen es, unter Bildung eines rothen Harzes, oder, wenn die Reaction schwächer war, eines weissen, harzartigen Körpers, der durch Wasser als Pulver gefällt werden kann. Da das Salicin unter denselben Umständen vollkommen dieselben Körper liefert, so werde ich beim Salicin darauf zurückkommen. Durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure liefert das Populin Welter's Bitter. Die Lösung des Populins wird nicht durch Metallsalze gefällt.

*Portlandia hexandra.* Siehe Cinchona.

*Prunus Padus.* Die Rinde des Traubenkirschbaums enthält, nach John, blausäurehaltiges flüchtiges Oel, Gerbsäure, nicht adstringirenden Extractivstoff, Gummi und Holzfaser. Das flüchtige Oel ist, nach Löwig, hochgelb, und hat dieselbe Zusammensetzung wie das Bittermandelöl. — Die übrigen Species von Prunus, wie Kirsch-, Pflaumen-, Aprikosen- und Pfirsich-Baum, enthalten in der Rinde kein blausäurehaltiges Oel.

*Punica granatum.* Die Wurzelrinde dieses Baums ist von Mitouart, Latour de Trie, Cenedella und Wackenroder analysirt worden. Die Analyse des Letzteren gab:

| | |
|---|---|
| Talgartiges, etwas ranziges Oel | 2,46 |
| Gerbsäure | 21,92 |
| Stärke | 26,09 |
| Pflanzenfaser mit Eyweiss | 44,45 |
| | 95,92. |

Mitouart fand darin eine zuckeraratige Substanz, die er mit Mannazucker vergleicht, und spätere Versuche haben gezeigt, dass sie damit sowohl in Betreff ihrer Eigenschaften als auch ihrer Zusammensetzung übereinstimmt. Latour de Trie, welcher dieselbe Substanz gefunden hatte, hielt sie

für eigenthümlich und nannte sie *Granadin.* Cenedella's Analyse gab:

| | |
|---|---|
| Wachs | 0,8 |
| Harz | 4,5 |
| Mannazucker | 1,8 |
| Unkrystallisirbaren Zucker | 2,7 |
| Gummi | 3,2 |
| Inulin | 1,0 |
| Pflanzenschleim | 0,6 |
| Gerbsäure | 10,4 |
| Gallussäure | 4,0 |
| Extractivstoff | 4,0 |
| Extractabsatz | 3,2 |
| Aepfelsäure | 0,9 |
| Pectin | 2,2 |
| Oxalsaure Kalkerde | 1,4 |
| Pflanzenfaser | 51,6 |
| | 98,3 |

Die Pflanzenfaser lieferte eine Asche, welche aus kohlensaurem Kali, kohlensaurer Kalkerde und Talkerde, Eisenoxyd, Thonerde und sehr wenig Kieselerde bestand.

Das unter dem Namen Wachs aufgeführte Fett schmilzt in kochendem Wasser. Es löst sich nicht in kaltem Alkohol und nur wenig in kochendem, woraus es beim Erkalten wieder niederfällt. Von Aether, fetten und flüchtigen Oelen wird es dagegen aufgelöst. Kalihydrat wirkt nicht darauf. Beim Verbrennen riecht es nach Wachs.

Das Harz ist braun, besitzt einen widrigen, scharfen, Ekel erregenden Geschmack, aber keinen Geruch. Es kann leicht zu Pulver zerrieben werden und backt dann nicht mehr zusammen. Von Alkohol wird es aufgelöst und daraus in Flocken gefällt, die sich bald zusammen begeben. Kalihydrat löst es augenblicklich auf.

Das Inulin wird aus dem mit Aether und Alkohol ausgezogenen Decoct der Wurzel erhalten, wenn dieses nach dem Concentriren abgekühlt wird, wobei sich das Inulin auf die bekannte Art absetzt. Das, was in dem Resultat der Analyse unter dem Namen Schleim aufgenommen ist, scheint nichts Anderes als Inulin gewesen zu sein, welches sich bei

der Concentrirung des Decocts in Gestalt einer schleimigen Haut auf der Oberfläche der Flüssigkeit abschied.

Das Gummi wurde aus dem Decoct, woraus das Inulin sich abgesetzt hat, mit Alkohol ausgefällt. Salpetersäure verwandelte es in Schleimsäure. Der Extractivstoff blieb in der mit Alkohol gefällten Flüssigkeit zurück. Er besass einen widrigen Geschmack und wurde durch Chlorzinn gefällt.

Diese Rinde wird als das wirksamste der bekannten innerlichen Arzneimittel gegen den Bandwurm angewandt und ihre Wirkung muss in dem Harz oder Extractivstoff begründet sein.

*Pyrus malus* und andere Species von *Pyrus*. De Koninck hat in der Wurzelrinde der Aepfel-, Birn-, Kirsch- und Pflaumen-Bäume eine neue krystallisirbare Substanz entdeckt, die er *Phloridzin* (von φλοῖς, Rinde, und ῥίζα, Wurzel) genannt hat. Es ist auch in der Rinde des Stammes, jedoch in kleinerer Menge enthalten. In der Wurzelrinde des Mandel-, Pfirsich-, Aprikosen- und Wallnuss-Baums ist es nicht enthalten. Um es darzustellen, wird die frische Wurzelrinde mit Spiritus rectificatus 8 bis 10 Stunden lang bei + 50° infundirt, und der Alkohol von der Infusion grösstentheils abdestillirt, worauf sich das Phloridzin aus der rückständigen Flüssigkeit beim Erkalten in Krystallen absetzt. Diese Krystalle werden dann in kochendem Wasser aufgelöst, die Lösung mit Blutlaugenkohle behandelt und wieder zum Krystallisiren gebracht. Man erhält ungefähr 5 Procent vom Gewicht der frischen Wurzelrinde. Es krystallisirt in seidenglänzenden Nadeln von matt weisser, bisweilen sich in's Gelbe ziehender Farbe und besitzt einen bitteren, zusammenziehenden Geschmack. Beim langsamen Erkalten grösserer Mengen wird es oft in langen Nadeln oder Tafeln erhalten. Bei + 20° wird es von 1000 Theilen Wassers aufgelöst. Bei + 100° löst es sich in Wasser nach allen Verhältnissen. In wasserfreiem Alkohol löst es sich auf, in Aether aber nur sehr unbedeutend. Sein spec. Gew. ist = 1,4298. Bei + 100° verliert es 7 Procent Krystallwasser. Es schmilzt bei + 108°, kocht bei + 177° und fängt bei + 193° an sich zu zersetzen, wobei es ein wenig Benzoësäure, Essiggeist und ein dickflüssiges Oel liefert. Die letzteren erscheinen erst, wenn die Masse auf + 300° er-

hitzt worden ist. De Koninck hat nicht angegeben, welche flüchtige Substanzen zwischen dem Anfang des Siedens bei + 177° und dem Anfang der Zersetzung bei + 193° entwickelt werden. Concentrirte Säuren lösen das wasserhaltige Phloridzin ohne Zersetzung auf, das wasserfreie wird aber dadurch in eine braune, harzähnliche Substanz verwandelt. Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. Von concentrirter Essigsäure und Alkalien wird es unverändert aufgelöst. Salzbilder entwickeln daraus Wasserstoffsäuren und lassen eine in Wasser unlösliche, in Alkohol auflösliche, harzähnliche Verbindung zurück. Metallsalze werden im Allgemeinen nicht durch die Auflösungen des Phloridzins gefällt. Schwefelsaures Eisenoxyd bildet darin einen braunen Niederschlag und Eisenchlorid färbt sich damit dunkelbraunroth, ohne den geringsten Niederschlag. Bleiessig gibt einen käsigen, weissen Niederschlag, welcher beim Trocknen gelb wird und aus 57,26 Oxyd und 42,74 Phloridzin besteht. Es hat folgende Zusammensetzung:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 50,905—51,10 | — | 14 | — | 51,388 |
| Wasserstoff | 5,569— 5,77 | — | 18 | — | 5,393 |
| Sauerstoff | 43,526—43,13 | — | 9 | — | 43,219 |

Dies gibt das Atomgewicht = 2082,48, die Bleiverbindung aber = 1040,88, welches mithin nur halb so gross ist und eine Verbindung von 2 Atomen Bleioxyd mit 1 Atom Phloridzin voraussetzt.

Nach der Analyse von Petersen dagegen besteht das Phloridzin aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 56,955—56,921 | — | 4 | — | 56,942 |
| Wasserstoff | 5,826— 5,810 | — | 5 | — | 5,810 |
| Sauerstoff | 37,219—37,274 | — | 2 | — | 37,248 |

Nach dieser Analyse ist das Atomgewicht = 536,95, welches verdoppelt 1073,90 gibt, und einigermassen dem Versuch mit der Bleiverbindung in der Art entspricht, dass darin 1 Atom Bleioxyd mit 2 Atomen Phloridzin verbunden wäre. Berechnet man das Atomgewicht nach dem von De Koninck gefundenen Wassergehalt, so stimmt es mit keinem dieser Resultate. Eine von diesen Analysen muss also unrichtig sein, insofern bei einem gleichen Wasserstoff-

gehalt der Unterschied nicht durch einen bestimmten Wassergehalt in einem von beiden Versuchen erklärt werden kann.

Nach De Koninck ist diese Substanz ein kräftiges Mittel gegen das kalte Fieber.

*Quassia Simaruba.* Die Wurzelrinde von diesem Baum enthält, nach Morin: *Harz*, weich von einem *flüchtigen, gelben Oel*, das beim Erhitzen nach Benzoë riecht und einen scharfen aromatischen Geschmack hat, ein *bitteres Extract, Chlorkalium, Salze* von Kali, Ammoniak und Kalkerde mit Aepfelsäure, Essigsäure und Oxalsäure, Spuren von *Galläpfelsäure, Extractabsatz* und *Holzfaser*. Das bittere Extract erhält man, wenn man das Alkohol-Extract in Wasser auflöst, die Auflösung mit Bleizucker vermischt, filtrirt und den Ueberschuss des Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff zersetzt, worauf, nach dem Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit, ein sehr bitteres, in Alkohol lösliches Extract zurückbleibt, das von Alkali dunkler wird, ohne gefällt zu werden, und von Eisenoxydsalzen, von salpetersaurem Bleioxyd, salpetersaurem Kupferoxyd und Quecksilberchlorid nicht gefällt wird.

*Quercus robur.* Die Eichenrinde ist von Gerber analysirt worden, welcher in 100 Theilen der getrockneten Rinde fand:

1) Durch Alkohol und Wasser ausgezogene Substanzen.

| | |
|---|---|
| Gallussäure, durch Gerbsäure verunreinigt . . . . | 1,09 |
| Gummi, mit Salzen verunreinigt . . . . . . . . . | 8,50 |
| Eichengerbsäure . . . . . . . . . . . . . . . . | 5,60 |
| Eigenthümlicher Extractivstoff mit Chlornatrium, Aepfelsäure, Salzen und wenig Zucker . . . . . | 6,66 |
| Extractabsatz . . . . . . . . . . . . . . . . . | 2,00 |
| Weichharz . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 1,11 |
| Wachsartiges Fett . . . . . . . . . . . . . . . | 0,66 |
| Rothen Gerbstoff-Absatz (Eichenroth) . . . . . | 2,34 |

2) Durch Salzsäure und Kali ausgezogene Substanzen.

| | |
|---|---|
| Extractabsatz . . . . . . . . . . . . . . . . . | 2,54 |
| Pectinsäure . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 6,77 |
| Extractivstoff . . . . . . . . . . . . . . . . . | 1,67 |

| | |
|---|---|
| Phosphorsaure Kalkerde . . . . . . . . . . . | 0,40 |
| Basische phosphorsaure Talkerde . . . . . . . . | 1,15 |
| Aepfelsaure Kalkerde und Talkerde . . . . . . . | 0,80 |
| 3) Unlösliche Pflanzenfaser . . . . . . . | 58,23 |
| | 99,52 |

Die dabei ausgezogene Pflanzenfaser hinterliess beim Verbrennen 2 Procent Asche vom Gewicht der Rinde, und diese bestand aus Kalkerde und Talkerde, verbunden mit Phosphorsäure und Kohlensäure, Kieselerde, Eisenoxyd und Manganoxyd. Das eigenthümliche Verhalten dieser ausgelaugten Pflanzenfaser zur Salpetersäure soll weiter unten angeführt werden.

Der Extractivstoff wurde durch Ausziehen des Wasserextracts mit wasserfreiem Alkohol, wodurch Gerbsäure, Gallussäure und Zucker aufgelöst wurden, erhalten. Dann wurde der Rückstand in Wasser gelöst, die Lösung mit Alkohol vermischt, um daraus Gummi zu fällen, und nach dem Filtriren mit Talkerde gekocht, wodurch ein wenig zurückgebliebene Gerbsäure ausgefällt wurde. Nach dem Verdunsten bis zur Trockne ist er rothgelb, glasglänzend und in dünnen Lagen durchscheinend. Er gibt ein rothgelbes Pulver, riecht stark nach Eichenrinde, schmeckt rein bitter, aber nicht zusammenziehend. An der Luft erweicht er. Bei der trocknen Destillation liefert er keine krystallinische Produkte. Von Wasser und Spiritus wird er leicht, aber nicht von wasserfreiem Alkohol und Aether aufgelöst. Seine concentrirte Lösung in Wasser röthet nicht das Lackmus, wird aber durch Säuren gefällt. Der Niederschlag ist eine Verbindung der Säure mit Extractivstoff, die von kaltem Wasser nicht aufgelöst, von kochendem Wasser schwer, von Alkohol aber etwas leichter aufgenommen wird. Alkalien machen seine Farbe dunkler. Er wird durch Bleiessig gefällt und kann aus dem Niederschlage durch Schwefelwasserstoff unverändert wieder abgeschieden werden. Seine Lösung in Wasser zieht sich ein wenig in's Grüne, wenn sie mit einem Eisenoxydsalz vermischt wird. Durch Zinnoxydul und Quecksilberoxydulsalze wird er stark gefällt, durch Leimlösung wird er aber nicht getrübt. In der mit Bleiessig gefällten Lösung des Extractivstoffs fand Gerber, nachdem er sie

filtrirt und durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit hatte, Spuren einer krystallisirenden Substanz, die dem Salicin ähnlich war.

Das Pectin wird nach Braconnot aus dem Wasserextract der Eichenrinde erhalten, wenn dieses, nach dem Verdunsten zur Syrupsdicke, mit Alkohol vermischt wird, indem dabei das Pectin niederfällt. Braconnot will, im Widerspruch mit der Angabe von Gerber, gefunden haben, dass die Eichenrinde kein Gummi enthalte, weil, wenn der Niederschlag durch Alkohol mit Wasser und Kalkerdehydrat behandelt werde, man pectinsaure Kalkerde erhalte und in der Flüssigkeit kein Gummi enthalten, sondern nur ein wenig Kalkerde aufgelöst sei. Aus dem Kalkerdesalze wird die Pectinsäure durch Chlorwasserstoffsäure abgeschieden. Ein anderer Theil Pectin scheint in der Rinde als Pectinsäure vorzukommen und darin mit einer Basis verbunden zu sein, so dass sie nur mit Alkali ausgezogen werden kann. Es scheint dieses der Theil zu sein, welcher in dem Resultat der Analyse von Gerber aufgenommen ist.

*Quercus Suber*. Die Rinde der Korkeiche, deren ausgezeichnete Anwendung zu Korkstöpseln sie ausgebreiteter macht als irgend eine andere Rindenart, ist chemisch sehr wenig untersucht worden. Die einzige Analyse, die wir davon haben, ist von Chevreul. Er fand darin eine wohlriechende Substanz, die bei der Destillation mit Wasser übergeht, Wachs, ein eigenthümliches Fett, dem er den Namen *Cerin* gab, Weichharz, eine rothfärbende und eine gelbfärbende Substanz, Eichengerbsäure, Gallussäure, eine braune stickstoffhaltige Substanz, eine geringe Menge eines Kalksalzes mit vegetabilischer Säure, und endlich Suberin (pag. 263), welches nicht mehr beträgt, als $^{7}/_{10}$ vom Gewicht der Rinde. In ihrem gewöhnlichen Zustande enthält die Rinde 4 Procent Wasser, welches sie bei $+100^{0}$ allmälig verliert.

Das *Cerin* ist ein krystallisirendes Fett, welches aus der mit kochendem Wasser erschöpften Rinde von kochendem Alkohol aufgelöst wird. Der Alkohol setzt beim Erkalten Wachs ab, und nach dem Filtriren und Verdunsten bis auf $^{1}/_{6}$ Rückstand das Cerin in kleinen, feinen, weissen Nadeln. Diese erweichen in kochendem Wasser und sinken darin unter, verflüchtigen sich auf glühenden Kohlen in

weissen, schwach aromatisch riechenden Dämpfen. Bei der trocknen Destillation liefert das Cerin ein wenig saures Wasser, und ein gelbliches Oel, welches bald krystallinisch erstarrt, während ein wenig Kohle zurückbleibt. Kochender Alkohol von 0,815 löst nicht mehr als $^1/_{418}$ Cerin auf. In Salpetersäure schmilzt es zuerst, wird dann aufgelöst und in eine gelbe Flüssigkeit verändert, aus der das Aufgelöste durch Wasser gefällt werden kann, wobei aber Oxalsäure aufgelöst bleibt. Von kaustischem Kali wird das Cerin nicht aufgelöst, aber die Flüssigkeit erhält eine gelbe Farbe, die wahrscheinlich von fremden Einmengungen herrührt, denn das Cerin bleibt unverändert.

Das Harz bleibt in der Auflösung, woraus sich das Cerin ausgeschieden hat, zurück. Nach Verdunstung des Alkohols ist es pomeranzengelb, bei + 20° weich wie Vogelleim und wie dieser klebend. Es schmeckt scharf, schmilzt leicht zu einem pomeranzenfarbenen Oel, röthet Lackmus, löst sich leicht in Alkohol und Aether, aber nur theilweise in Kalihydrat. Es ist wahrscheinlich ein Gemisch von Harz und Fett.

Boussingault hat ein gelbes, krystallisirendes Harz beschrieben, welches aus dem geraspelten und mit Wasser ausgekochten Kork durch Behandlung mit Aether erhalten werden soll, indem es bei der freiwilligen Verdunstung des Aethers auskrystallisirt. Er scheint es mit Chevreul's Cerin nicht verglichen zu haben, wiewohl es nichts Anderes als dieses in unreinem Zustande zu sein scheint. Mit Salpetersäure liefert es Oxalsäure und eine wachsähnliche Substanz. Er hat es analysirt und zusammengesetzt gefunden aus: Kohlenstoff 82,4, Wasserstoff 11,1 und Sauerstoff 6,5; was etwas weniger als 1 At. Sauerstoff auf 16 At. Kohlenstoff und 26 Atome Wasserstoff ausmacht.

*Salix alba.* Die Weidenrinde ist von Bartoldi, so wie von Pelletier und Caventou, analysirt; die letzteren fanden darin: einen *grünen Talg*, ähnlich dem aus der China, *wachsartiges Fett*, gelben, schwach bitteren *Farbstoff*, *Gerbsäure*, welche die Eisensalze grün färbt, aber weinsaures Antimonoxydkali nicht fällt, *Gerbsäureabsatz* von rothbrauner Farbe, *eine Säure*, die mit Talkerde ein in Wasser und Alkohol lösliches Salz gibt, *Holzfaser*. Sie

konnten keine Salzbasis und keine stärkeartige Substanz entdecken. Den procentischen Gehalt der Gerbsäure betreffend, siehe Bd. VI. p. 213.

Die Anwendung der Weidenrinde als fiebervertreibendes Mittel ist schon sehr lange bekannt. Buchner versuchte, die wirksame Substanz dieser Rinde zu isoliren. Er fällte das Decoct der Rinde mit essigsaurem Bleioxyd, und, nachdem er das überschüssig zugesetzte Blei durch Schwefelwasserstoff wieder ausgeschieden hatte, verdunstete er die Flüssigkeit zur Trockne. Dem so erhaltenen bitteren Extract gab er den Namen Salicin. Einige Zeit darauf gelang es Leroux, die wirksame Substanz verschiedener Weidenrinden krystallisirt zu erhalten. Die Erfahrung scheint zu zeigen, dass diese Substanz, welcher Leroux den Namen *Salicin* gegeben hat, ein wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber ist.

*Salicin.* Die Bereitungsmethode von Leroux ist ein wenig complicirt. Zur Darstellung des Salicins ist es besonders erforderlich, Gerbsäure und Gummi abzuscheiden. Die einfachste Methode ist unstreitig die, welche Nees von Esenbeck d. J. angewandt hat. Man bereitet ein starkes Decoct aus der Rinde, vermischt dieses mit Kalkerdehydrat, und wenn alle Gerbsäure dadurch als basische gerbsaure Kalkerde ausgeschieden worden ist, filtrirt man und verdunstet die Flüssigkeit bis zur Syrupsdicke. Diesen Syrup vermischt man mit Alkohol, wodurch ein geschmackloses Gummi ausgeschieden wird. Die klare, gelbe Lösung in Alkohol liefert darauf beim Verdunsten unreines Salicin, welches man mit wenigem kalten Wasser abwäscht. Die Mutterlauge liefert durch weitere Verdunstung noch mehr Salicin, welches auf gleiche Weise abgewaschen wird. Die zuletzt übrigbleibende braune Mutterlauge fällt man mit basischem essigsauren Bleioxyd, worauf sie eine neue Portion Salicin liefert. Darauf vereinigt man alles erhaltene Salicin, löst es in kochendem Wasser auf, vermischt die Lösung mit ein wenig Thierkohle, und filtrirt noch siedend heiss. Beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das Salicin in ungefärbten Krystallen aus.

Das auf diese Weise erhaltene Salicin bildet kleine weisse Schuppen, die unter dem Microscop als rectanguläre

Blättchen mit schief abgestumpften Kanten erscheinen. Krystallisirt es aus säurehaltigem Wasser, so bildet es kleine vierseitige Prismen. Sein Geschmack ist sehr bitter. Bei + 19° bedarf es 17,86 Theile Wassers zur Auflösung, in kochendem löst es sich aber nach allen Verhältnissen auf. In Alkohol von 0,834 ist es noch löslicher als in Wasser, daher krystallisirt es leichter aus einer Lösung in Wasser als aus einer in Alkohol. Aether und flüchtige Oele lösen es nicht auf. Es enthält kein Krystallwasser. Es schmilzt bei einigen Graden über + 100°, und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. In stärkerer Hitze wird es gelb, und bekommt nach dem Erkalten das Ansehen eines Harzes. Zufolge der Analyse von Jules Gay-Lussac und Pelouze ist es zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 55,491 | — | 2 | — | 55,084 |
| Wasserstoff | 8,194 | — | 4 | — | 8,983 |
| Sauerstoff | 36,325 | — | 1 | — | 35,933 |

Diese Zusammensetzung kann durch $CH^2O$ vorgestellt werden.

Leroux glaubte anfänglich, dass das Salicin eine Pflanzenbasis sei, aber Gay-Lussac hat gezeigt, dass dem nicht so ist. Allerdings löst sich das Salicin besser in verdünnten Säuren als in blossem Wasser auf, und Alkalien scheiden es aus diesen Lösungen wieder unverändert aus; verdunstet man sie aber, so krystallisirt das Salicin ohne die geringste Spur einer Säure aus. Concentrirte Schwefelsäure wirkt auf das Salicin in zweifacher Art. Mit ein wenig Wasser vermischte Säure löst und zersetzt das Salicin ohne es zu färben. Diese Lösung gibt mit Wasser und Alkalien einen weissen, pulverförmigen, geschmacklosen Niederschlag, welcher in Alkohol, Säuren und Alkalien auflöslich ist. — Die Lösung des Salicins in concentrirter Schwefelsäure ist dagegen purpurroth, zieht, der Luft ausgesetzt, Feuchtigkeit an, und lässt das veränderte Salicin als ein purpurrothes Pulver fallen. Verdünnt man die Säure mit mehr Wasser als ihr Gewicht beträgt, so bleibt die rothe Substanz aufgelöst. Diese Substanz ist von Braconnot *Rutilin* genannt worden. Sie ist schmutzig roth, geschmacklos, und unlöslich in Wasser und in Alkohol. Säuren machen

säure gefällt, und dieser Niederschlag ist so schwerlöslich, dass wenn die Flüssigkeit nur $^{1}/_{1000}$ Extract enthält, sie von Galläpfelinfusion gefällt wird. Bei der Destillation gibt es kein Ammoniak, und mit Salpetersäure liefert es Oxalsäure. Was die eigenthümliche Säure betrifft, so scheint sie nichts Anderes, als eine eigenthümliche Gerbsäure zu sein, die sich indessen von der Galläpfel-Gerbsäure darin unterscheidet, dass sie nicht, wie diese, das bittere Extract der Rinde fällt.

*Ulmus campestris.* Die Ulmenrinde enthält ein *grünes, klebriges Fett*, das von Alkohol und von Aether ausgezogen wird, und ein Gemenge von einem fetten Oel mit einem Harz zu sein scheint; es hat wenig Geschmack, der sich jedoch nach einiger Zeit als eine Schärfe im Schlunde offenbart. Man erhält es in Menge, wenn man den in Wasser unlöslichen Theil des Alkohol-Extracts mit Aether behandelt, welcher eine geringe Menge einer braunen, dem Gerbsäureabsatz ähnlichen Materie zurücklässt. Wasser zieht aus dem Alkohol-Extract ein braunes Extract aus, welches unangenehm, aber weder bitter noch zusammenziehend schmeckt. Es fällt die Leimauflösung, färbt die Eisenoxydsalze durchsichtig schwarzgrün und schlägt die Bleizucker-Auflösung mit dunkelgelber Farbe nieder. Nach Davy's Angabe enthält die Ulmenrinde 2,7 Procent ihres Gewichts *Gerbsäure*. Aus der mit Alkohol extrahirten Rinde zieht Wasser Gummi und äpfelsauren Kalk aus, und lässt einen in kaltem und in kochendem Wasser unlöslichen Pflanzenschleim zurück.

Wird die mit Alkohol und Wasser ausgezogene Rinde mit den Händen in Wasser geknetet, so wird eine bedeutende Menge von diesem Pflanzenschleim losgeweicht und die Flüssigkeit dadurch schleimig gemacht. Man giesst sie ab, und knetet die Rinde mit frischem Wasser so lange, als noch von diesem Schleim losgeweicht wird. Bringt man die Flüssigkeit auf ein Seihtuch, so fliesst das Wasser langsam ab und der Schleim sammelt sich an. Er ist in diesem Zustande gewöhnlich mit losgeriebenen Theilen von Rinde gemengt, hat man ihn aber rein bekommen, so bildet er farblose und wasserklare Klumpen. Um ihn von den mechanischen Einmengungen zu befreien, löst man ihn in einer kochendheissen, aber sehr schwachen Lauge auf, filtrirt durch

Papier und sättigt dann die Flüssigkeit mit Essigsäure. Hierdurch wird der Schleim nicht gefällt, sondern die Auflösung lässt sich durch Abdampfen concentriren. Wenn sie zuletzt sehr consistent wird, so coagulirt man den Schleim mit Alkohol, welcher das essigsaure Kali auflöst und den Schleim zurücklässt. Nach dem Trocknen ist er hart, undurchsichtig, farblos, geschmack- und geruchlos, lässt sich mit der grössten Leichtigkeit benetzen und schwillt in Wasser zu einem halbdurchsichtigen Schleim auf, wird von Jod nicht blau, wird von Alkohol nicht aufgeweicht, und gibt bei der Destillation brenzliches Oel und saures Wasser, welches kein Ammoniak enthält. — Er wird im Kochen von Alkali zu einer schleimigen, schwer zu filtrirenden und durch längere Berührung mit der Luft braun werdenden Flüssigkeit aufgelöst. Um zu filtriren, muss sie stark verdünnt werden. Seine Auflösung in Alkali wird, nach genauer Sättigung mit Essigsäure, nicht von Kalkwasser oder Kalksalzen gefällt; von Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure wird sie etwas unklar, aber nicht gefällt; nicht von Galläpfelinfusion, Bleizucker oder schwefelsaurem Eisenoxyd, wohl aber von Alkohol und Bleiessig. Der Niederschlag von diesen beiden ist schleimig. Dieser Schleim ist also nicht Pectinsäure.

Obgleich diese Substanz zum Pflanzenschleim im Allgemeinen zu gehören scheint, vor dem er vielleicht auch keine besondere Aufmerksamkeit voraus verdient, so ist doch seine Geschichte merkwürdig geworden. Während des Sommers schwitzt zuweilen aus den Ulmen eine krankhaft secernirte Flüssigkeit aus, die essigsaures und kohlensaures Kali enthält, welches letztere sowohl diesen Schleim, als auch einen Antheil Extractivstoff aufgelöst enthält, der durch gemeinschaftliche Einwirkung der Luft und des Alkali's schnell in braunen Extractabsatz umgewandelt wird. Eine solche Secretion von einer Ulme wurde im Jahre 1802 von Klaproth untersucht, welcher fand, dass sie eine trockne braune, in Wasser lösliche, und daraus sowohl durch Alkohol als durch Säuren fällbare Materie bildete. In diesem Falle schien der Schleim der Ulmenrinde eine solche Veränderung erlitten zu haben, dass er mit dem Extractabsatz, wodurch er braun gefärbt war, von Säuren gefällt wurde. — Thomson, welcher nachher Klaproth's Untersuchungen über diese Sub-

ihre Farbe lebhafter, Alkalien verwandeln sie in violett, ohne das Rutilin aufzulösen. Die Eigenschaft, durch Schwefelsäure roth gefärbt zu werden, scheint verschiedenen, bitteren, krystallisirbaren Körpern gemein zu sein, denn das Populin, Columbin, Arthanitin und andere ähnliche Substanzen besitzen sie gleichfalls. Es wäre möglich, dass sich bei dieser Gelegenheit gleichzeitig eine Acid. vegeto-sulphuricum bildete; aber bis jetzt sind in dieser Beziehung keine Versuche angestellt worden. Das Salicin und das Rutilin liefern mit Salpetersäure Weltersches Bitter, und nur wenig Oxalsäure. Das Salicin löst sich in den Alkalien und diese verhindern seine Krystallisation, Säuren fällen es aus der alkalischen Auflösung unverändert.

Es ist lange eine Frage gewesen, ob die Rinden aller Weiden-Species Salicin enthalten. Es ist wahrscheinlich, dass alle die, welche denselben bitteren Geschmack besitzen, diesen einem Gehalt an Salicin verdanken. Aber die Menge desselben variirt in den Weiden nicht nur nach der verschiedenen Species, sondern auch nach dem Boden, ein Umstand, der die Ausscheidung des Salicins aus den verschiedenen Weidenspecies sehr schwierig machen muss. Braconnot hat es nur aus *Salix fissa*, *amygdalina* und *helix* auszuscheiden vermocht, und es in *Salix alba*, *triandra*, *fragilis*, *capraea*, *viminalis*, *babylonica*, *bicolor*, *incana*, *daphnoïdes et russiliana* vergebens gesucht. Hopff gelang es, dasselbe aus *Salix viminalis* darzustellen; und Peschier versichert, es in *Salix alba* in kleiner Menge, und in viel grösserem Verhältniss, in *Salix incana*, gefunden zu haben. Nach Esenbeck liefert auch *Salix vitellina* Salicin. Die Rinde zwei- oder dreijähriger Aeste scheint am meisten Salicin zu enthalten. Dahlström hat es in den Rinden aller in Schweden wachsenden Weidenspecies gefunden. Bei der Rinde von *Populus tremula* habe ich bereits angeführt, dass Braconnot darin Salicin gefunden habe, und dieser Chemiker hat es auch in der Rinde von *Populus alba* und *Populus graeca* gefunden, aber nicht in der Rinde von *Populus angulosa*, *nigra*, *virginea*, *monilifera*, *grandiculata*, *fastigiata* und *balsamea*.

*Solanum Pseudoquina*. Nach der Untersuchung von Vauquelin enthält diese Rinde: eine eigene, *harzartige*

*Substanz*, von etwas bitterem Geschmack, die sich von Harz darin unterscheidet, dass sie in Wasser erweicht und eine zusammenhängende Masse bildet, sich malaxiren lässt, ohne sich aufzulösen, und durch Trocknen wieder erhärtet, 2,0; einen *fetten Stoff*, der sich beim Abdampfen einer Alkohol-Infusion abscheidet, und aromatisch, dem Copaivabalsam nicht unähnlich schmeckt, 0,1; *eine in Wasser und in Alkohol lösliche Materie*, die beim Abdampfen eine durchscheinende, braungelbe Masse von äusserst bitterem Geschmack gibt, die sich in Wasser mit blassgelber Farbe auflöst, von Galläpfelinfusion vollständig niedergeschlagen wird, aber bei der Destillation kein Ammoniak gibt, 8,0; *eine in Alkohol unlösliche, gummiartige Substanz*, die von Gerbsäure reichlich gefällt wird, und die sehr viel Stickstoff enthält, 3,16; eine geringe Menge, beim Kochen auflöslicher, *Stärke; oxalsauren Kalk* 5 bis 6,0, *äpfelsaure Salze* mit Kali, Kalkerde, Talkerde, Manganoxydul und Eisenoxydul, Spur von phosphorsaurem Kalk; *Holzfaser* 66,7. — Das bittere Extract von dieser Rinde soll fiebervertreibende Kräfte haben. Vauquelin konnte darin keine Spur von Solanin finden.

*Strychnos Pseudochina.* Die Rinde von diesem Baume ist ebenfalls von Vauquelin untersucht worden, welcher darin fand: einen *harzartigen Stoff*, von eigener Beschaffenheit, auflöslich in Spiritus von 0,845, aber wenig löslich in wasserfreiem Alkohol, einen *bitteren Extractivstoff*, ein braunes stickstoffhaltiges, oder mit einer stickstoffhaltigen Materie gemengtes *Gummi*, eine *eigene Säure*, die in sofern der Gerbsäure ähnlich ist, als sie die Eisensalze mit grüner und die Leimauflösung mit gelber Farbe fällt, aber mit Verschiedenheiten, die eine Verwechselung mit Gerbsäure nicht zulassen. — Diese Rinde enthält kein Strychnin, und soll in Brasilien als fiebervertreibendes Mittel gebraucht werden, was ihrem bitteren Extract zukommen möchte. Man erhält es aus dem Alkohol-Extract durch Auflösung in Wasser, und es ist nach dem völligen Eintrocknen, was schwer hält, durchscheinend, hell rothgelb, von einem äusserst bitteren, lange anhaltenden Geschmack, und ist sowohl in Wasser als in Alkohol löslich. Die letztere Auflösung schäumt wie Seife, und in sehr concentrirtem Zustand lässt sie sich, wie geschmolzener Zucker, in Fäden ziehen; sie wird von Gerb-

säure gefällt, und dieser Niederschlag ist so schwerlöslich, dass wenn die Flüssigkeit nur $^1/_{1000}$ Extract enthält, sie von Galläpfelinfusion gefällt wird. Bei der Destillation gibt es kein Ammoniak, und mit Salpetersäure liefert es Oxalsäure. Was die eigenthümliche Säure betrifft, so scheint sie nichts Anderes, als eine eigenthümliche Gerbsäure zu sein, die sich indessen von der Galläpfel-Gerbsäure darin unterscheidet, dass sie nicht, wie diese, das bittere Extract der Rinde fällt.

*Ulmus campestris.* Die Ulmenrinde enthält ein *grünes, klebriges Fett*, das von Alkohol und von Aether ausgezogen wird, und ein Gemenge von einem fetten Oel mit einem Harz zu sein scheint; es hat wenig Geschmack, der sich jedoch nach einiger Zeit als eine Schärfe im Schlunde offenbart. Man erhält es in Menge, wenn man den in Wasser unlöslichen Theil des Alkohol-Extracts mit Aether behandelt, welcher eine geringe Menge einer braunen, dem Gerbsäureabsatz ähnlichen Materie zurücklässt. Wasser zieht aus dem Alkohol-Extract ein braunes Extract aus, welches unangenehm, aber weder bitter noch zusammenziehend schmeckt. Es fällt die Leimauflösung, färbt die Eisenoxydsalze durchsichtig schwarzgrün und schlägt die Bleizucker-Auflösung mit dunkelgelber Farbe nieder. Nach Davy's Angabe enthält die Ulmenrinde 2,7 Procent ihres Gewichts *Gerbsäure*. Aus der mit Alkohol extrahirten Rinde zieht Wasser Gummi und äpfelsauren Kalk aus, und lässt einen in kaltem und in kochendem Wasser unlöslichen Pflanzenschleim zurück.

Wird die mit Alkohol und Wasser ausgezogene Rinde mit den Händen in Wasser geknetet, so wird eine bedeutende Menge von diesem Pflanzenschleim losgeweicht und die Flüssigkeit dadurch schleimig gemacht. Man giesst sie ab, und knetet die Rinde mit frischem Wasser so lange, als noch von diesem Schleim losgeweicht wird. Bringt man die Flüssigkeit auf ein Seihtuch, so fliesst das Wasser langsam ab und der Schleim sammelt sich an. Er ist in diesem Zustande gewöhnlich mit losgeriebenen Theilen von Rinde gemengt, hat man ihn aber rein bekommen, so bildet er farblose und wasserklare Klumpen. Um ihn von den mechanischen Einmengungen zu befreien, löst man ihn in einer kochendheissen, aber sehr schwachen Lauge auf, filtrirt durch

Papier und sättigt dann die Flüssigkeit mit Essigsäure. Hierdurch wird der Schleim nicht gefällt, sondern die Auflösung lässt sich durch Abdampfen concentriren. Wenn sie zuletzt sehr consistent wird, so coagulirt man den Schleim mit Alkohol, welcher das essigsaure Kali auflöst und den Schleim zurücklässt. Nach dem Trocknen ist er hart, undurchsichtig, farblos, geschmack- und geruchlos, lässt sich mit der grössten Leichtigkeit benetzen und schwillt in Wasser zu einem halbdurchsichtigen Schleim auf, wird von Jod nicht blau, wird von Alkohol nicht aufgeweicht, und gibt bei der Destillation brenzliches Oel und saures Wasser, welches kein Ammoniak enthält. — Er wird im Kochen von Alkali zu einer schleimigen, schwer zu filtrirenden und durch längere Berührung mit der Luft braun werdenden Flüssigkeit aufgelöst. Um zu filtriren, muss sie stark verdünnt werden. Seine Auflösung in Alkali wird, nach genauer Sättigung mit Essigsäure, nicht von Kalkwasser oder Kalksalzen gefällt; von Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure oder Essigsäure wird sie etwas unklar, aber nicht gefällt; nicht von Galläpfelinfusion, Bleizucker oder schwefelsaurem Eisenoxyd, wohl aber von Alkohol und Bleiessig. Der Niederschlag von diesen beiden ist schleimig. Dieser Schleim ist also nicht Pectinsäure.

Obgleich diese Substanz zum Pflanzenschleim im Allgemeinen zu gehören scheint, vor dem er vielleicht auch keine besondere Aufmerksamkeit voraus verdient, so ist doch seine Geschichte merkwürdig geworden. Während des Sommers schwitzt zuweilen aus den Ulmen eine krankhaft secernirte Flüssigkeit aus, die essigsaures und kohlensaures Kali enthält, welches letztere sowohl diesen Schleim, als auch einen Antheil Extractivstoff aufgelöst enthält, der durch gemeinschaftliche Einwirkung der Luft und des Alkali's schnell in braunen Extractabsatz umgewandelt wird. Eine solche Secretion von einer Ulme wurde im Jahre 1802 von Klaproth untersucht, welcher fand, dass sie eine trockne braune, in Wasser lösliche, und daraus sowohl durch Alkohol als durch Säuren fällbare Materie bildete. In diesem Falle schien der Schleim der Ulmenrinde eine solche Veränderung erlitten zu haben, dass er mit dem Extractabsatz, wodurch er braun gefärbt war, von Säuren gefällt wurde. — Thomson, welcher nachher Klaproth's Untersuchungen über diese Sub-

stanz, mit meinen Versuchen über die schleimigen Stoffe, die ich in der Rinde von Pinus sylvestris und in der Chinarinde gefunden hatte, verglich, schloss, es müsse dieser schleimige Stoff in der Ulmenrinde, in der Kieferrinde und in der Chinarinde identisch sein, und nannte ihn *Ulmin.* — Ich habe indessen schon angeführt, dass die in der Kieferrinde enthaltene Substanz Pectinsäure zu sein scheine, weil sie von Säuren gefällt wird, während dagegen der Schleim in der Chinarinde, welcher dadurch nicht gefällt wird, von stärkeartiger Natur zu sein scheint. — Man nahm nun an, die Charactere des Ulmins seien, in Alkali auflöslich zu sein, unter gewissen Umständen in dieser Auflösung zu gelatiniren (was ich beim Kieferrindenschleim fand), und von Säuren mit brauner Farbe gefällt zu werden. Diese Fällung gehört, wie wir gesehen haben, nicht dem Ulmenrindeschleim an, sie wird aber sowohl von Pectinsäure als von Extractabsatz, von dem der Niederschlag die braune Farbe hat, bewirkt. Man übersah bald das Schleimige in diesem braunen Niederschlag, und man fing an, Alles Ulmin zu nennen, was aus einer alkalischen Auflösung von Pflanzenstoffen, die vorher mit Wasser und Alkohol ausgezogen waren, von Säuren mit brauner Farbe niedergeschlagen wurde. Darauf gab Braconnot diesen Namen dem mit Extractabsatz analogen Stoff, in welchen Sägespähne durch Schmelzen mit Kalihydrat umgewandelt werden, so wie der braunen Substanz, welche von Alkali aus dem Rus ausgezogen wird. So wurde der Name Ulmin für eine Menge von Stoffen mit äusseren Aehnlichkeiten, aber vielleicht von bedeutenden chemischen Ungleichheiten, gebraucht; man bezeichnete hiermit sogar die Substanz, welche Alkali aus der Dammerde auszieht, und diese Arten von Ulmin haben durchaus keine andere Beziehung mehr zur Ulme, *Ulmus*, als zu jeder andern Pflanze. Die Ableitung des Namens Ulmin für solche Stoffe ist daher eben so verwerflich, als es unrichtig ist, unter eine gemeinschaftliche Benennung wenig untersuchte Körper zu bringen, die einige Aehnlichkeit mit einander haben. Durch diesen Missbrauch hat man nun Grund genug, das Wort Ulmin gänzlich zu verwerfen, da es zwecklos wäre, dasselbe, als einen besonderen Namen, dem Schleim der Ulmenrinde zu geben.

*Winterania Canella.* Nach der Analyse von Henry enthält diese Rinde: ein scharfes, *flüchtiges Oel*, ein aromatisches, nicht scharfes *Harz*, gefärbtes *Extract*, *extractartigen*, nur in kochendem Wasser löslichen *Stoff*, *Gummi*, *Stärke*, *Pflanzeneiweiss*, essigsaure, oxalsaure und salzsaure *Salze*, von Kali und Kalkerde, und *Holzfaser*. Petroz und Robinet fanden nachher, statt des gefärbten und des nur in kochendem Wasser löslichen Extractes, zwei andere, im Uebrigen aber dieselben Bestandtheile, wie Henry. Diese beiden sind ein *eigener Zucker* und ein sehr *bitteres Extract* von eigenen Characteren. Man erhält es, wenn man das Decoct der Rinde zum Extract abdampft, mit der Vorsicht, dass man das, sich während des Abdampfens absetzende Harz abscheidet. Der gut eingetrocknete Rückstand wird mit wasserfreiem Alkohol behandelt, welcher den bitteren Stoff auflöst und krystallinischen Zucker ungelöst lässt. Um den Extractivstoff rein zu erhalten, dampft man den Alkohol ab, wobei sich einige Krystalle absetzen. Aether löst nachher das Extract und nicht die Krystalle auf, und giebt beim Verdunsten eine braune, weiche, sehr bitter schmeckende Substanz, die sich schwer in Wasser auflöst, sich aber damit zu weissen Flocken vereinigt. Die Auflösung ist sehr bitter. Die Krystalle sind ein dem Mannazucker sehr ähnlicher Zucker; er schmeckt süss, aber nicht so frisch wie jener, und schiesst aus einer warmen Auflösung in Spiritus beim Erkalten fast gänzlich an. Er gährt nicht und wird von Salpetersäure schwer zersetzt; die Flüssigkeit ist gelb und gibt Oxalsäure. Beim Verbrennen riecht er nicht wie gebrannter Zucker, wie es mit dem Mannazucker der Fall ist, sondern eher etwas balsamisch. Die Destillationsproducte enthalten kein Ammoniak. Nach älteren Pharmakologen enthält diese Rinde eisenschwärzende Gerbsäure, und das Decoct soll die Eisensalze stärker schwärzen, als die Infusion. Das flüchtige Oel in dieser Rinde beträgt, nach Cartheuser, 1/8 Proc.; es ist gelb, riecht durchdringend, bitter, schmeckt terpenthinartig, und trennt sich nach einigen Monaten Ruhe in ein sich absetzendes Stearopten und eine Schicht von darüber stehendem flüssigen Oel.

*Zanthoxylum caribaeum (Z. Clava Herculis L.).* Chevallier und G. Pelletan haben diese, auf den Antillen als fiebervertreibendes Mittel angewendete Rinde untersucht, und darin einen eigenen Stoff gefunden, den sie *Zanthopikrin* nennen. Die Rinde wird mit Alkohol ausgezogen, den man abdestillirt, worauf man das Extract zuerst mit Wasser auszieht, das einen rothbraunen Extractivstoff auflöst, und darauf mit Aether, der ein halbdurchsichtiges, rothbraunes, nach Lakriz schmeckendes Harz aufnimmt. Der Rückstand wird in Alkohol aufgelöst, und beim Abdampfen dieser Auflösung setzen sich seidenglänzende, gelbe, nadelförmige Krystalle ab. Sie sind das Zanthopikrin. Dieser Stoff hat einen äusserst bitteren Geschmack, reagirt weder sauer noch alkalisch, sublimirt sich beim Erhitzen zum Theil unverändert, wird von Wasser sehr schwer, und von Aether gar nicht aufgelöst. Blutlaugenkohle schlägt ihn aus der Auflösung in Wasser nieder, Alkohol zieht ihn aber wieder aus. Chlor wirkt nicht schnell darauf, und es kann durch schnelle Verdunstung oder Sättigung mit Alkali aus der Auflösung weggenommen werden, ohne dass sich das Zanthopikrin verändert hat. Durch längere Einwirkung entsteht ein brauner Niederschlag. Unterchlorigsaures Natron zerstört dasselbe gänzlich. Schwefelsäure färbt es braun, aber durch Sättigung der Säure kommt die gelbe Farbe wieder hervor. Langes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure verändert seine Zusammensetzung, so dass ein Theil davon seine Krystallisirbarkeit verliert und ein gelbbraunes, sehr bitteres Extract bildet, nachdem man die Säure mit Kalk weggenommen hat. Salpetersäure ertheilt ihm eine röthliche Farbe, Chlorwasserstoffsäure wirkt nicht darauf. Erd- und Metallsalze werden nicht von ihm gefällt, aber ein grosser Theil von diesen, in concentrirter Auflösung angewendet, verdrängen es aus der Flüssigkeit; es scheidet sich dabei in pomeranzengelben Flocken aus, die sich bei Zufügung von mehr Wasser wieder auflösen. Von Goldchlorid wird es gefällt und der Niederschlag ist eine in Wasser unlösliche Verbindung von Chlorid mit Zanthopikrin, die aber in Zinnauflösung Goldpurpur, und in Silberauflösung Chlorsilber gibt. Chevallier und Pelletan glauben, die Wirksamkeit der Rinde hänge von dem Zanthopikrin ab.

## Holzarten.

*Caesalpinia Crista.* Gelbes Fernambuck enthält, nach der Analyse von Chevreul: *flüchtiges Oel*, einen extractartigen, schon p. 143 beschriebenen, *Farbstoff*, *Gerbsäure*, freie *Essigsäure*, *Galläpfelsäure*, *Kali-* und *Kalksalze* von diesen Säuren, *oxalsauren Kalk*, *Gyps* und *Holzfaser*.

*Guajacum officinale.* Von dem Guajak- oder Franzosenholz hat man noch keine vollständige Analyse. Hagen fand 3 Procent Harz darin. Trommsdorff fand dessen Menge veränderlich. Eine Unze gab, bei der Extraction mit Alkohol, von 35 bis 160 Gran Alkohol-Extract, und von 45 bis 96 Gran Wasser-Extract. Durch Kochen des geraspelten Holzes mit Wasser löst sich sehr viel Harz in diesem auf, das meiste aber bleibt zurück, und bewirkt, dass die gekochten Spähne in der Luft blau werden.

Landerer gibt an, in dem Guajakholz eine krystallisirende Substanz gefunden zu haben, die bei Bereitung der Tinctura guajaci durch Maceration in der Sonne und Auspressen der Flüssigkeit sich daraus auf dem Boden der Flasche in Krystallgruppen von kleinen, weissen Nadeln abgesetzt hätte. Sie ist geruchlos, schmeckt aber bitter, scharf, und zugleich etwas brennend und aromatisch, schmilzt beim Erhitzen und verflüchtigt sich, wobei jedoch nur ein Theil sublimirt und viel zersetzt wird. Sie röthet Lackmus, löst sich nicht in Wasser, kaltem Alkohol und Aether; in kochendem Alkohol löst sie sich aber und krystallisirt beim Erkalten wieder nadelförmig aus. Mit Ausnahme von kaustischem Ammoniak, worin sich beim Kochen etwas auflöst, ist sie in kaustischen Alkalien unlöslich. Salpetersäure und salpetrige Säure färben sie grün, lösen sie aber nicht auf. Dabei hat die Tinctur die Eigenschaft verloren, sich mit Salpetersäure grün zu färben. Chlorwasserstoffsäure löst beim Kochen etwas davon auf, und dieses kann durch Alkali wieder ausgefällt werden.

Righini will in dem Guajakholz eine eigenthümliche Säure gefunden haben, die er *Guajaksäure* nennt. Sie wird erhalten, wenn die Tinctur so weit verdunstet wird, dass sich daraus das Harz abscheidet. Dann ist die Flüssigkeit, worin dieses schwimmt, milchig. Die von Harz getrennte

Flüssigkeit wird mit Talkerde vermischt und bis zu einem gewissen Grade verdunstet. Dann setzt man Schwefelsäure hinzu, wodurch ein Niederschlag entsteht. Dieser Niederschlag wird nun mit Alkohol behandelt und die Alkohollösung verdunstet, wobei sich die Säure in Nadeln abscheidet. Sie soll der Benzoësäure ähnlich, davon aber verschieden sein. Diese Angaben bedürfen der Bestätigung.

*Haematoxylon Campechianum.* Das Blauholz enthält nach der Analyse von Chevreul: *flüchtiges Oel*, einen *fetten oder harzartigen Stoff*, *Hämatin*, einen eigenen *braunen*, in Alkohol löslichen, aber in Wasser oder Aether unlöslichen *Stoff*, der zum Hämatin grosse Verwandtschaft hat, in dieser Verbindung von Wasser, Alkohol und Aether aufgelöst wird und die Leimauflösung fällt; eine *pflanzenleimartige Substanz*, freie *Essigsäure*, *Salze* von Kali, Ammoniak und Kalk mit Essigsäure, Salzsäure und Schwefelsäure, oxalsauren Kalk, *Holzfaser*, und in der Asche derselben Thonerde, Kieselerde, Manganoxyd und Eisenoxyd.

*Morus tinctoria.* Siehe pag. 164.

*Quassia excelsa.* Das sogenannte Lignum Quassiae ist eigentlich das Holz von der Wurzel. Es ist nicht analysirt, aber bei den damit angestellten Versuchen hat man gefunden, dass es enthält: eine geringe Spur von einem flüchtigen Oel, ein eignes bitteres Extract, Gummi, Salze von Kalkerde mit Weinsäure, Oxalsäure und Schwefelsäure, Chlorkalium, Holzfaser. Der bittere Stoff der Quassia ist in Wasser schwerlöslich, in Alkohol viel leichter auflöslich. Seine Auflösung in Wasser setzt beim Abdampfen den bitteren Stoff in Gestalt eines weichen, fast harzartigen Ueberzugs auf dem Gefäss ab, und die darüber stehende Flüssigkeit bleibt hellgelb. In der Kälte ist er hart, in der Wärme weich; er schmeckt sehr bitter, aber gar nicht scharf oder widrig. Bei der Destillation gibt er kein Ammoniak. Von Spiritus wird er leicht gelöst, nicht aber von wasserfreiem Alkohol oder Aether. Seine wässrige Auflösung wird nicht von Alkali gefällt; sie färbt die Eisenoxydsalze grüngelb und bildet nach einiger Zeit einen graugelben Niederschlag. Er wird, nach Pfaff, von essigsaurem Bleioxyd gefällt, wodurch

er sich von dem bitteren Stoff in der Wurzelrinde von Quassia Simaruba unterscheidet; er wird nicht von Zinnchlorür, Quecksilberchlorid oder salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt. Galläpfelinfusion fällt ihn nicht, und mit Leimauflösung bleibt seine Auflösung klar. Eine Auflösung davon in Zuckerwasser ist ein gutes Fliegengift.

Zu diesen älteren Angaben über den bitteren Bestandtheil des Quassienholzes sind spätere Arbeiten gekommen, die darlegen, dass darin eine bittere Substanz enthalten ist, die krystallisirt dargestellt werden kann. Sie wurde zuerst von Winckler dargestellt, der ihr den Namen *Quassiin* gab und sie für eine Salzbasis hielt. Er erhielt sie aus dem Alkohol-Extracte des Quassienholzes, welches er mit kochendem Wasser behandelte, so lange dieses noch einen bitteren Geschmack annahm, und dann die Flüssigkeit im Wasserbade verdunstete. Den trocknen Rückstand behandelte er mit wasserfreiem Alkohol, und verdunstete die Lösung bis zur Trockne. Hierdurch wurden verschiedene Substanzen abgeschieden, die der weniger concentrirte Alkohol, womit das Holz ausgezogen worden war, aufgelöst hatte. Aus dem trocknen Rückstande wurde dann das Quassiin mit kochendem Wasser ausgezogen, worauf die Lösung nach Entfärbung mit Blutlaugenkohle und Verdunstung das Quassiin in farblosen Krystallen gab. Die ausführlichste Untersuchung über diese Substanz ist jedoch von Wiggers gemacht worden. Er kocht das geraspelte Quassienholz mit Wasser aus, verdunstet die Decocte bis auf ³/₄ vom Gewicht des angewandten Quassienholzes, vermischt diese Flüssigkeit mit Kalkerdehydrat und lässt sie damit unter öfterem Umschütteln einen Tag in Berührung. Hierdurch werden Pectin und einige andere Substanzen ausgeschieden. Die filtrirte Flüssigkeit schillert etwas, was von einer Spur darin aufgelösten Aesculins herrührt. Dann wird die Flüssigkeit zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit 90-procentigem Alkohol behandelt, welcher Gummi, Salpeter, Kochsalz, u. s. w. zurücklässt und Quassiin, etwas von diesen Salzen und färbenden Extractivstoff auflöst. Die filtrirte Lösung wird hierauf zur Trockne verdunstet und der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol behandelt, den man in möglichst kleinster Menge anwendet, um das Quassiin aufzu-

lösen. Diese Lösung wird nun mit Aether vermischt, wodurch daraus der Extractivstoff gefällt wird. Die Flüssigkeit wird darauf wieder bis zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit wasserfreiem Alkohol bekandelt und die Lösung mit Aether gefällt, und diese Operation wird so oft wiederholt, als noch Extractivstoff aus einer neuen Lösung in wasserfreiem Alkohol durch Aether gefällt wird. Zu der nun reinen Lösung setzt man ein wenig Wasser und lässt sie freiwillig verdunsten, weil das Quassiin nicht aus Alkohol krystallisirt. Das Quassiin hat nicht besondere Neigung zu krystallisiren. Es bildet kleine, wenig glänzende, weisse, undurchsichtige Prismen. Das nicht krystallisirte bildet einen durchscheinenden Firniss, welcher durch Wasser weiss und undurchsichtig wird durch Entziehung von Alkohol, aber nicht durch Aufnahme von Wasser. Das Quassiin besitzt keinen Geruch, schmeckt aber ausserordentlich bitter, schmilzt erst über + 100°, und erstarrt dann wieder zu einer gelblichen durchscheinenden Masse. Dabei verliert es 1,75 Prc. Feuchtigkeit. Stärker erhitzt, entzündet es sich und brennt. Es kann nicht sublimirt werden, sondern wird bei der trocknen Destillation zersetzt. 100 Theile Wasser lösen bei + 12° nur 0,45 Theile Quassiin auf; so lange es aber mit Extractivstoff vereinigt ist, löst es sich viel leichter auf. Alkohol löst es um so leichter, je stärker er ist; Wasser fällt es aus dieser Lösung, löst es aber, in grösserer Menge zugesetzt, wieder auf. Wird die warme Lösung in Alkohol mit kochendem Wasser vermischt, so krystallisirt daraus das Quassiin beim Erkalten wieder aus. Auch wird es von Aether aufgelöst, aber weniger leicht, als von Alkohol. Nach Verdunstung dieser Lösungen bleibt es immer firnissähnlich zurück. Es besitzt keine Eigenschaften einer Pflanzenbasis. Seine Auflösung in Wasser wird nicht gefällt und verändert durch Chlor, Jod, neutrales und basisches essigsaures Bleioxyd, Eisenoxydsalze und Quecksilberchlorid. Säuren und Alkalien vermehren seine Löslichkeit in Wasser, verbinden sich aber nicht damit. Kalte concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure lösen es in Menge auf, Wasser fällt es daraus unverändert wieder aus. In der Wärme wird es zerstört. Salpetersäure bildet damit Oxalsäure. Es wurde zusammengesetzt gefunden aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 66,772 | — | 20 | — | 66,912 |
| Wasserstoff | 6,905 | — | 25 | — | 6,827 |
| Sauerstoff | 26,323 | — | 6 | — | 26,261 |

Aus 8 Pfund Quassienholz erhielt Wiggers nur 1 Drachme Quassiin, vielleicht ist es daher nicht die einzige bittere Substanz des Quassienholzes.

*Solanum Dulcamara.* Die Stengel vom Bittersüss geben, nach Pfaff's Untersuchung, ein eignes zuckerartiges, aber zugleich bitteres Extract, welches er *Picroglycion* nannte, und wovon sie 21,8 Procent enthalten. Nach der Angabe von Biltz kann man auf die folgende Weise diese Substanz krystallisirt und ohne Spur von Solanin erhalten: Man erschöpft das wässrige Extract mit Alkohol, destillirt diesen wieder ab, und löst den Rückstand in Wasser. Diese Lösung fällt man mit basischem essigsauren Bleioxyd, zersetzt den Ueberschuss des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff und verdunstet die Flüssigkeit im Wasserbade bis zur Trockne. Der mit Essigäther behandelte Rückstand liefert eine blassgelbe Auflösung, die, der freiwilligen Verdunstung überlassen, allmälig kleine, isolirte Krystalle absetzt, die man zwischen doppeltem Löschpapier presst, um sie von der extractdicken Mutterlauge zu befreien. Die Krystalle nehmen die Gestalt von Sternchen an. Sie besitzen den bittersüssen Geschmack des Picroglycions und verändern sich nicht an der Luft. Beim Erhitzen schmelzen sie sehr leicht, blähen sich in stärkerer Hitze auf, zersetzen und verkohlen sich, wobei sie einen unangenehmen Geruch verbreiten. Sie verbrennen ohne Rückstand. Sie sind sehr löslich in Wasser, Alkohol, Essigäther, weniger löslich aber in gewöhnlichem Aether. Ihre wässrige Lösung wird weder durch Metallsalze noch durch Gallusaufguss gefällt.

*Strychnos colubrina.* Das Schlangenholz ist von Pelletier und Caventou analysirt. Es enthält ein grünes, butterartiges *Fett*, *Wachs*, gelben *Extractivstoff*, *milchsaures Strychnin*, *Gummi* und *Holzfaser*.

wässrigen Lösung nicht. Um die Gegenwart des Amanitins zu erkennen, wendet Le Tellier als Reagens Frösche an, indem er die Substanzen, in welchen Amanitin vermuthet wird, in das Zellgewebe der Frösche einbringt, und, wenn diese nach einiger Zeit sterben, so leitet er ihren Tod von der Gegenwart dieses Giftes her. — Schrader fand in dem Fliegenschwamm eine in Wasser lösliche rothe Materie von scharfem Geschmack, der er die narcotische Wirkung zuschreibt. Nach der Analyse von Vauquelin enthält dieser Schwamm nur die oben aufgezählten gewöhnlichen Stoffe. — Siehe ferner Boletus, Helvella und Peziza.

*Anemone nemorosa, Pulsatilla* u. a. Siehe Anemonin. Bd. VI. pag. 657.

*Artemisia Absinthium.* Braconnot hat den frischen Wermuth analysirt, nach ihm besteht er aus:

| | |
|---|---|
| Flüchtigem Oel | 0,150 |
| Grünem Harz | 0,500 |
| Bitterem Harz | 0,233 |
| Pflanzeneiweiss | 1,250 |
| Stärke | 0,133 |
| Stickstoffhaltiger, wenig schmeckender Substanz | 1,333 |
| Stickstoffhaltiger, sehr bitter schmeckender Substanz | 3,000 |
| Holzfaser | 10,833 |
| Salpetersaurem Kali | 0,333 |
| Einem Kalisalze mit einer eigenthümlichen Säure (Wermuthsäure Br.) Spuren von schwefelsaurem Kali und Chlorkalium | 0,917 |
| Wasser | 61,233 |

In dem Wermuthextract der Apotheken hat Leonhardi gefunden:

| | |
|---|---|
| Gummiartige Substanz | 79,4 |
| Harzartige, in kohlensaurem Kali auflösliche Substanz | 5,4 |
| Bitteren, in Alkohol und Wasser löslichen Extractivstoff | 15,6 |

*Wermuthsäure.* Nach Braconnot kann sie aus einer Infusion des Wermuths durch essigsaures Blei gefällt werden. Sie ist sehr sauer, unkrystallisirbar, zerfliesslich. Die Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd, Quecksilberoxydul und Silberoxyd werden durch sie nicht getrübt. Tropft man sie in Kalk- oder Barytwasser, so entstehen darin flockige

Niederschläge. Mit Ammoniak bildet sie ein in vierseitigen Prismen krystallisirendes, in Alkohol nicht lösliches Salz.

*Wermuthbitter.* Caventou hat den bitteren Bestandtheil des Wermuths auf folgende Weise zu isoliren versucht: Man bereitet eine sehr gesättigte Infusion des Wermuths, fällt diese mit essigsaurem Bleioxyd, filtrirt, leitet Schwefelwasserstoff hinein, filtrirt von Neuem, und verdunstet sie dann zur Extractconsistenz. Diesen Rückstand erschöpft man mit einem Gemisch von 4 Th. wasserfreiem Alkohol und 1 Th. Aether. Hierbei wird die bittere Substanz aufgelöst und bleibt bei der Verdunstung als eine braune, harte und zerbrechliche Masse zurück, die ganz den bitteren Geschmack des Wermuths besitzt.

Mein hat das Wermuthbitter noch reiner dargestellt. Er zieht die Blätter und blühenden Spitzen des Wermuths wiederholt mit sehr kleinen Mengen Wassers, die er lange darauf wirken lässt, aus. Die dabei erhaltenen concentrirten Auflösungen werden zum Extract verdunstet und dieses dann mit Alkohol behandelt, so lange dieser davon noch einen bitteren Geschmack erhält. Darauf wird der Alkohol wieder abdestillirt und der Rückstand zum Extract verdunstet. Wird dieses Extsact nun mit Wasser angerührt, so scheidet sich ein Theil Wermuthbitter ziemlich rein aus; ein anderer Theil desselben löst sich aber nebst Extractivstoff und Zucker auf. Das abgeschiedene Wermuthbitter wird mit kaltem Wasser abgewaschen, die Waschwasser der wässrigen Lösung zugefügt, und damit im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Dieser Rückstand wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit Aether vermischt, wodurch Zucker und Extractivstoff ausgefällt werden, die Flüssigkeit verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt, welches von diesem noch etwas auszieht. Ohne vorhergehende Anwendung des Aethers lösen sich Wermuthbitter, Zucker und Extractivstoff zusammen in Wasser auf. Die bittere Substanz kann dann mehrere Male nach einander in Alkohol aufgelöst und mit Wasser gefällt werden, bis die ausgefällte Flüssigkeit von Eisenoxydsalzen nicht mehr grün, sondern braungelb wird. Das Wermuthbitter ist nun nach dem Trocknen braun und spröde. Es kann farblos erhalten werden, wenn man seine Lösung in Spiritus so lange mit essigsaurem Bleioxyd ver-

## Kräuter und Schwämme.

*Agaricus*, *Boletus*, *Peziza*, *Helvella* u. a. Die Schwämme sind zuerst von Braconnot untersucht worden, der darin mehrere, schon oben beschriebene Stoffe, die Schwammsäure, Boletsäure, den Schwammzucker und das Schwammskelett oder Fungin entdeckte. Sie wurden hierauf von Vauquelin untersucht, und Braconnot vermehrte seine älteren Untersuchungen mit neuen. Die Morcheln (Helvella Mitra) sind von Schrader analysirt. Die im Allgemeinen in den Schwämmen vorkommenden Substanzen sind: ein *krystallinisches Fett*, ein *butterartiges*, *halb flüssiges Oel*, *Pflanzeneiweiss*, *Schwammzucker*, *zwei stickstoffhaltige Materien*, von denen die eine in Wasser und in Alkohol, und die andere nur in Wasser löslich ist, *Salze* von Kali und Ammoniak mit *Schwammsäure*, *Boletsäure*, *Phosphorsäure* und bisweilen *Essigsäure*, *Schwammskelett* und *Wasser*. Manche enthalten *Gummi* und *Pflanzenschleim*. — Werden zerstossene Schwämme mit Wasser ausgezogen, und dieses dann zum Extract abgedampft, so löst Alkohol aus diesem Extract Schwammzucker und eine stickstoffhaltige Substanz auf, die man dadurch trennt, dass nach Verdunstung des Alkohols eine kleinere Menge Alkohol den Zucker auszieht und die stickstoffhaltige Substanz zurücklässt, die zur Auflösung mehr Alkohol bedarf. Diese Materie wird von Wasser mit braungelber Farbe aufgelöst, gibt nach dem Abdampfen einen extractartigen Rückstand, riecht beim Verbrennen wie Bratensauce, gibt bei der Destillation Ammoniak und verhält sich ganz wie das Fleischextract (Osmazom). Der vom Alkohol nicht aufgelöste Theil des Extracts wird grösstentheils von Wasser aufgenommen, welches ein wenig geronnenes Eiweiss zurücklässt. Die Auflösung enthält eine eigene stickstoffhaltige Materie, von brauner Farbe und starkem Schwammgeruch, nebst den in Alkohol unlöslichen Salzen. Diese Materie ist in Alkohol ganz unauflöslich, wird aber von Branntwein aufgenommen; ihre concentrirte Auflösung gelatinirt nicht, und wird von Galläpfelinfusion und von salpetersaurem Silberoxyd nicht gefällt. Bei der Destillation bläht sie sich auf, riecht zuerst nach Schwämmen und

gibt dann, ausser den gewöhnlichen Destillationsprodukten, viel kohlensaures Ammoniak.

Aus dem mit Wasser extrahirten Schwamme zieht Alkohol im Kochen Fett aus. Beim Erkalten setzt sich Stearin ab, welches, wie Wallrath, in Blättern krystallisirt erhalten werden kann; beim Abdampfen des Alkohols scheidet sich ein schmieriges Fett, ein Gemenge von Stearin und Elaïn ab, das vielleicht auch einen Antheil Harz enthält. — In dem gewöhnlichen Fliegenschwamm (*Agaricus muscarius*) so wie in *A. bulbosus* findet sich ein eigner Stoff, der bei Menschen Schwindel und Rausch, und in grösserer Menge sehr gefährliche Symptome und selbst den Tod verursacht. Wegen dieser Eigenschaft gebrauchen ihn die Kamtschadalen und Koräken als berauschendes Mittel, und es wird behauptet, dass der Urin eines so Berauschten berauschende Wirkungen bekomme, das heisst, dass der berauschende Stoff unzersetzt durch die Urinwege gehe. Le Tellier hat mehrere fruchtlose Versuche angestellt, um die giftige Substanz, die er *Amanitin* genannt hat, zu isoliren. Sie findet sich in der Flüssigkeit, welche zurückbleibt, wenn man den ausgepressten Saft erhitzt, das dadurch coagulirte Eiweiss absondert, ihn dann mit basischem essigsauren Bleioxyd vollständig fällt, und das überschüssig zugesetzte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die darauf verdunstete Flüssigkeit liefert ein Extract, welches sehr giftig sein soll und alkalisch reagirt. Diese alkalische Reaction kann von vorhandenem essigsauren Kali herkommen, welches beim Abdampfen alkalisch wird. Le Tellier hat gefunden, dass, wenn man das in diesem Extract enthaltene Alkali mit einer Säure, z. B. mit Schwefelsäure, Weinsäure oder Oxalsäure sättigt, und dann die Flüssigkeit bis zum Krystallisiren verdunstet, man anfangs Krystalle von einem reineren Salze erhält; die Substanz aber, welche später krystallisirt, ist gefärbt und giftig. Le Tellier's Meinung, diese Substanz als eine chemische Verbindung eines Salzes mit Amanitin zu betrachten, wird sich wahrscheinlich nicht bestätigen. — Das Amanitin wird beim Kochen nicht zersetzt. Es ist sehr löslich in Wasser, aber es kann aus dem giftigen Extract weder durch Alkohol noch Aether ausgezogen werden. Säuren, Alkalien und alkalische Erden fällen es aus seiner

wässrigen Lösung nicht. Um die Gegenwart des Amanitins zu erkennen, wendet Le Tellier als Reagens Frösche an, indem er die Substanzen, in welchen Amanitin vermuthet wird, in das Zellgewebe der Frösche einbringt, und, wenn diese nach einiger Zeit sterben, so leitet er ihren Tod von der Gegenwart dieses Giftes her. — Schrader fand in dem Fliegenschwamm eine in Wasser lösliche rothe Materie von scharfem Geschmack, der er die narcotische Wirkung zuschreibt. Nach der Analyse von Vauquelin enthält dieser Schwamm nur die oben aufgezählten gewöhnlichen Stoffe. — Siehe ferner Boletus, Helvella und Peziza.

*Anemone nemorosa, Pulsatilla* u. a. Siehe Anemonin. Bd. VI. pag. 657.

*Artemisia Absinthium.* Braconnot hat den frischen Wermuth analysirt, nach ihm besteht er aus:

| | |
|---|---|
| Flüchtigem Oel . . . . . . . . . . . . . . | 0,150 |
| Grünem Harz . . . . . . . . . . . . . . | 0,500 |
| Bitterem Harz . . . . . . . . . . . . . . | 0,233 |
| Pflanzeneiweiss . . . . . . . . . . . . . . | 1,250 |
| Stärke . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,133 |
| Stickstoffhaltiger, wenig schmeckender Substanz . . | 1,333 |
| Stickstoffhaltiger, sehr bitter schmeckender Substanz | 3,000 |
| Holzfaser . . . . . . . . . . . . . . . . | 10,833 |
| Salpetersaurem Kali . . . . . . . . . . . . | 0,333 |
| Einem Kalisalze mit einer eigenthümlichen Säure (Wermuthsäure Br.) Spuren von schwefelsaurem Kali und Chlorkalium . . . . . . . . | 0,917 |
| Wasser . . . . . . . . . . . . . . . . | 61,233 |

In dem Wermuthextract der Apotheken hat Leonhardi gefunden:

| | |
|---|---|
| Gummiartige Substanz . . . . . . . . . . . . . | 79,4 |
| Harzartige, in kohlensaurem Kali auflösliche Substanz | 5,4 |
| Bitteren, in Alkohol und Wasser löslichen Extractivstoff . . . . . . . . . . . . . . . . . | 15,6 |

*Wermuthsäure.* Nach Braconnot kann sie aus einer Infusion des Wermuths durch essigsaures Blei gefällt werden. Sie ist sehr sauer, unkrystallisirbar, zerfliesslich. Die Lösungen von salpetersaurem Bleioxyd, Quecksilberoxydul und Silberoxyd werden durch sie nicht getrübt. Tropft man sie in Kalk- oder Barytwasser, so entstehen darin flockige

Niederschläge. Mit Ammoniak bildet sie ein in vierseitigen Prismen krystallisirendes, in Alkohol nicht lösliches Salz.

*Wermuthbitter.* Caventou hat den bitteren Bestandtheil des Wermuths auf folgende Weise zu isoliren versucht: Man bereitet eine sehr gesättigte Infusion des Wermuths, fällt diese mit essigsaurem Bleioxyd, filtrirt, leitet Schwefelwasserstoff hinein, filtrirt von Neuem, und verdunstet sie dann zur Extractconsistenz. Diesen Rückstand erschöpft man mit einem Gemisch von 4 Th. wasserfreiem Alkohol und 1 Th. Aether. Hierbei wird die bittere Substanz aufgelöst und bleibt bei der Verdunstung als eine braune, harte und zerbrechliche Masse zurück, die ganz den bitteren Geschmack des Wermuths besitzt.

Mein hat das Wermuthbitter noch reiner dargestellt. Er zieht die Blätter und blühenden Spitzen des Wermuths wiederholt mit sehr kleinen Mengen Wassers, die er lange darauf wirken lässt, aus. Die dabei erhaltenen concentrirten Auflösungen werden zum Extract verdunstet und dieses dann mit Alkohol behandelt, so lange dieser davon noch einen bitteren Geschmack erhält. Darauf wird der Alkohol wieder abdestillirt und der Rückstand zum Extract verdunstet. Wird dieses Extsact nun mit Wasser angerührt, so scheidet sich ein Theil Wermuthbitter ziemlich rein aus; ein anderer Theil desselben löst sich aber nebst Extractivstoff und Zucker auf. Das abgeschiedene Wermuthbitter wird mit kaltem Wasser abgewaschen, die Waschwasser der wässrigen Lösung zugefügt, und damit im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Dieser Rückstand wird in Alkohol gelöst, die Lösung mit Aether vermischt, wodurch Zucker und Extractivstoff ausgefällt werden, die Flüssigkeit verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt, welches von diesem noch etwas auszieht. Ohne vorhergehende Anwendung des Aethers lösen sich Wermuthbitter, Zucker und Extractivstoff zusammen in Wasser auf. Die bittere Substanz kann dann mehrere Male nach einander in Alkohol aufgelöst und mit Wasser gefällt werden, bis die ausgefällte Flüssigkeit von Eisenoxydsalzen nicht mehr grün, sondern braungelb wird. Das Wermuthbitter ist nun nach dem Trocknen braun und spröde. Es kann farblos erhalten werden, wenn man seine Lösung in Spiritus so lange mit essigsaurem Bleioxyd ver-

mischt, als sie noch getrübt wird, dann mit ohngefähr dem gleichen Volumen Wassers vermischt, im Wasserbade bis zur Verflüchtigung des Alkohols abdunstet, filtrirt, das durchgegangene klare Liquidum mit Schwefelwasserstoff behandelt, mit dem Niederschlage bis zur Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffgases erhitzt, warm filtrirt, und bei gelinder Wärme eintrocknet. Mein erhielt auf diese Weise sogar Krystalle; allein es ist nicht gesagt, ob sie die Eigenschaften der übrigen Masse hatten. Beim Eintrocknen in der Luft färbt es sich etwas; aber nach dem Wiederauflösen in Aether und Abdunsten desselben erhält man es farblos. Das Wermuthbitter gleicht in seinem Verhalten den Harzen, es ist elektronegativ und röthet Lackmuspapier. Es besitzt die Bitterkeit des Wermuths in concentrirtestem Grade. Bei der trocknen Destillation schmilzt es, verkohlt sich und gibt ein zuerst braunes, saures, nachher dunkelgrünes Liquidum. Ein Gran in etwas Alkohol gelöst und mit 5 bis 6 Pfund Wasser vermischt, ertheilt diesem einen ganz deutlichen Wermuthgeschmack. Wiewohl es, einmal in Wasser gelöst, in einer geringeren Menge aufgelöst erhalten werden kann, so braucht es doch 1000 Theile Wassers, wenn es von Neuem aufgelöst werden soll. Am besten löst es sich in Alkohol, nächst dem in Aether. Von Alkali wird es aufgelöst und in Verbindung mit demselben durch einen Ueberschuss von kohlensaurem Kali gefällt. Es verbindet sich durch doppelte Zersetzung mit anderen Basen. Von Säuren wird es etwas aufgelöst, am leichtesten von Essigsäure, und von Wasser daraus wieder gefällt. Concentrirte Schwefelsäure färbt sich zuerst dunkelgelb, hernach purpurroth damit.

*Asparagus officinalis.* Die Spargeln sind von Robiquet und nachher von Vauquelin und Robiquet gemeinschaftlich untersucht worden. Der letztere presste die Stangenspargel, so wie sie gewöhnlich als Speise benutzt werden, aus, und untersuchte die Bestandtheile des Saftes, unterliess aber gänzlich die Untersuchung des Ausgepressten, welches das nach dem Kochen der Spargeln zurückbleibende Nahrungsmittel ausmacht, während dagegen die Bestandtheile des Saftes von dem Wasser, womit sie gekocht wurden, aufgenommen werden. — Der Saft ist unklar, gelb-

lich und von unangenehmem Geruch; durch Filtriren lässt sich ein grünliches Farbwachs, vermischt mit Pflanzeneiweiss, abscheiden; kochender Alkohol zieht daraus, mit Hinterlassung des Eiweisses, Wachs aus, das sich beim Erkalten absetzt, und nach dem Verdunsten der Auflösung bleibt ein zähes, grünliches, scharf schmeckendes und vielleicht mit Oel vermischtes Harz zurück. Beim Aufkochen des filtrirten Saftes setzt sich noch mehr Pflanzeneiweiss ab. Wird der geklärte Saft zur Syrupsconsistenz abgedampft und einige Tage lang an einem kühlen Orte stehen gelassen, so schiessen darin Krystalle von Asparagin an, welches bereits S. 317 abgehandelt worden ist. — Ausserdem enthält der Spargelsaft essigsaures und phosphorsaures Kali in ziemlicher Menge, phosphorsauren Kalk, eine in Alkohol unlösliche Substanz, die von Galläpfelinfusion gefällt wird und dem Stärkegummi gleicht, Extractivstoff, und endlich einen Faserstoff, der von Alkali gelb und von Säuren rosenroth wird.

*Boletus Juglandis* enthält, nach Braconnot,

| | |
|---|---|
| Fettes Oel | 0,09 |
| Talg | 0,10 |
| Schwammzucker | 0,04 |
| Stickstoffhaltige, in Alkohol unlösliche Substanz | 1,43 |
| Stickstoffhaltige, in Alkohol lösliche Materie | 0,95 |
| Pflanzeneiweiss | 0,58 |
| Schwammsaures Kali mit Spuren von phosphorsaurem Kalk | 0,48 |
| Lederartiges Schwammskelett | 7,60 |
| Wasser | 88,77 |

*Boletus Laricis.* Der Lerchenschwamm enthält im getrockneten Zustand, nach Buchholz: ein *scharfes*, nur in kochendem Terpenthinöl lösliches *Harz* 9,0, ein in kaltem Terpenthinöl *leichtlösliches Harz* 41,0, *bitteres Extract* 3,0, *Gummi* 6,0, *Schwammskelett* 30,6, *Wasser* und Verlust 10,4.

Nach der Analyse von Bley enthält der Lerchenschwamm:

| | |
|---|---|
| Gummi mit bitterem Extract und in Wasser löslichen pflanzensauren Salzen | 8,30 |
| Pflanzeneiweiss in löslichem Zustand | 0,70 |

| | |
|---|---|
| Weiches Harz, zugleich mit den in Wasser löslichen Substanzen ausgezogen | 1,20 |
| Harz, zugleich mit den in kochendem Wasser löslichen Theilen ausgezogen, löslich in Aether, nicht in flüchtigen Oelen | 2,40 |
| Harz, hierauf durch Alkohol ausgezogen, in Aether und flüchtigen Oelen auflöslich | 23,50 |
| Wachsartige Substanz | 0,20 |
| Extractivstoff | 2,00 |
| Boletsäure | 0,13 |
| Schwammsäure | 0,06 |
| Weinsäure und Phosphorsäure | 1,35 |
| Kali | 0,33 |
| Kalkerde | 0,16 |
| Coagulirtes Eiweiss und gummiähnliche Substanz, ausgezogen durch Salzsäure | 15,50 |
| Harz, ausgezogen nach Behandlung mit Salzsäure durch Kalihydrat | 9,50 |
| Fungin | 15,00 |
| Wasser | 11,00 |
| | 92,33 |

Trommsdorff zog den Lerchenschwamm zuerst mit 70procentigem und hierauf mit 60procentigem Alkohol aus, und fand, dass dadurch 2 verschiedene Substanzen aufgelöst wurden, die nach Abdestillation der mit einander vermischten Auszüge und Eintrocknung, durch 80procentigen Alkohol aus dem Rückstande geschieden wurden, indem derselbe dabei die eine löste und die andere zurückliess. Die ungelöste Substanz bezeichnete er mit dem übel gewählten Namen *Pseudowachs*. Sie betrug 7,8 Procent vom Gewicht des Lerchenschwammes. Sie bildet ein leichtes, weisses Pulver, ist geschmack- und geruchlos, wird beim Erhitzen zähe ohne zu schmelzen, und fängt darauf an sich zu zersetzen, liefert bei der trocknen Destillation kein Ammoniak und brennt in offener Luft mit klarer Flamme. Sie ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Salpetersäure von 1,24 spec. Gewicht löst sie in der Wärme zu einer grünlichen Flüssigkeit auf, aus welcher sie durch Wasser wieder gefällt wird. Kalte con-

centrirte Schwefelsäure löst sie mit rother Farbe, und Wasser fällt sie daraus wieder aus. Beim Erhitzen mit der Säure wird sie aber zersetzt, von Chlorwasserstoffsäure und Essigsäure wird sie nicht zersetzt. Kaustische Alkalien lösen sie mit gelbbrauner Farbe vollkommen auf; diese Lösung wird nicht vollkommen klar, und schäumt sehr stark. Ueberschuss von Kali fällt die Kaliverbindung nicht. Säuren fällen sie daraus, dem Anschein nach, unverändert. Es scheint nicht untersucht zu sein, ob der Niederschlag eine fette Säure ist. Mit kohlensaurem Kali verbindet sie sich zu einer schleimigen Masse, die von kochendem Wasser gelöst wird, und woraus Salpetersäure schleimige Klumpen fällt, die das unveränderte Pseudowachs zu sein scheinen. — Das Harz wurde durch Vermischung der Alkohollösung mit wenig Wasser und Abdestilliren des Alkohols erhalten. Es betrug 33,6 Procent vom Gewicht des Lerchenschwamms, und also beinahe so viel, als alle 4 Harze zusammen in Bleys Analyse. Es ist rothbraun, gibt ein gelbbraunes Pulver, besitzt einen süsslichen Geruch und glänzenden Bruch. Von wasserfreiem Alkohol wird es sowohl in der Kälte als Wärme aufgelöst. Die Lösung ist rothbraun, schmeckt bitter und röthet Lackmus. Auch wird es von alkoholfreiem Aether gelöst, und zwar mehr im Kochen. Die Lösung in kaltem Aether ist gelb, in heissem aber rothbraun. Nach dem Verdunsten bleibt in dem Harze viel Aether zurück, so dass es erst nach dem Kochen mit Wasser seine früheren Eigenschaften wieder erhält. In kochendem Terpenthinöl löst es sich sehr schnell mit dunkelgelber Farbe auf. In warmen fetten Oelen löst es sich vollkommen auf, so wie auch in kalter und warmer Essigsäure von 1,07 spec. Gewicht. Frisch gefällt und noch feucht wird es auch leicht von kaustischem Natron aufgelöst, wozu es nach dem Trocknen einiges Kochen erfordert; überschüssiges Alkali fällt das Resinat nicht aus. Trommsdorff hat nicht untersucht, ob dieses Harz ein Gemische von mehreren ist, wie es aus Bley's Untersuchung wahrscheinlich wird. Dieses Harz hat viele äussere Aehnlichkeit mit dem Jalappenharz, und wird daher von betrügerischen Fabrikanten zur Verfälschung desselben gebraucht. Vom Jalappenharz unterscheidet es sich dadurch, dass letzteres nur zu 1/10 in Aether, und gar nicht in Terpenthinöl

löslich ist. Aus dem verfälschten Jalappenharz kann man daher das Lerchenschwammharz durch warmes Terpenthinöl ausziehen.

*Boletus pseudoigniarius* unterscheidet sich, nach Braconnot, von anderen Schwämmen dadurch, dass der darin enthaltene Zucker nicht krystallisirt erhalten werden kann, leichter in Wasser als in Alkohol löslich ist, und dass seine Auflösung von Barytwasser, von salpetersaurem Bleioxyd und von Gerbsäure gefällt wird, was entweder dem Zucker selbst eigenthümlich ist, oder einer damit chemisch verbundenen Substanz zukommt, gleich wie wir es oben bei der Erdnuss (der Wurzel von *Lathyrus tuberosus*) gesehen haben. Ausserdem enthält er boletsaure und schwammsaure Salze.

*Brassica oleracea.* Von unserem gewöhnlichen Weisskohl ist nur der ausgepresste Saft untersucht. Schrader fand darin, nach 100 Th. frischem Kohl berechnet:

| | |
|---|---|
| Grünes Satzmehl | 0,63 |
| Pflanzeneiweiss | 0,29 |
| Harz | 0,05 |
| Gummiartiges Extract | 2,89 |
| In Alkohol und Wasser löslichen Extractivstoff | 2,84 |

Ausserdem schwefelsaures und salpetersaures Kali, Chlorkalium, äpfelsauren und phosphorsauren Kalk, phosphorsaure Talkerde, Eisenoxydul und Manganoxydul.

*Brassica oleracea var. Botrytis.* Der Blumenkohl ist von Trommsdorf analysirt worden. Er fand darin 90 Procent Saft, worin enthalten waren ½ Procent Pflanzeneiweiss, ein gelbbrauner, in Wasser, Alkohol und Aether löslicher Extractivstoff, freie Aepfelsäure und oxalsaure Salze von Kali, Ammoniak und Kalkerde, Chlornatrium, schwefelsaure Kalkerde, phosphorsaure Kalkerde, Fett und Blattgrün. Das ausgepresste Skelett enthielt ein Harz, Pectin und Pectinsäure, eine in kochendem Wasser lösliche schleimige Substanz, und endlich Pflanzenfaser zu nur 1,8 Procent vom Gewicht des Blumenkohls. Trommsdorff fand darin aber keine Spur von Zucker oder Stärke.

*Cetraria Islandica.* Das isländische Moos ist von mir analysirt worden. Es enthält:

| | |
|---|---|
| Grünes Wachs (Blattgrün) | 1,6 |

| | |
|---|---|
| Cetrarin | 3,0 |
| Nicht krystallisirbaren Zucker | 3,6 |
| Gummi | 3,7 |
| Extraktabsatz | 7,0 |
| Moosstärke | 44,6 |
| Zweifach-lichensaures Kali, und lichensaure Kalkerde und phosphorsauren Kalk | 1,9 |
| Stärkeartiges Skelett | 36,2 |
| (Gewichtszuschuss | 1,6) |

Wird das isländische Moos mit Alkohol gekocht, so zieht dieser Blattgrün, den bitteren Stoff und Zucker, nebst etwas Extraktabsatz und Salzen, aus. Wasser löst hierauf den syrupartigen Zucker, braunen Extraktivstoff und Salze auf, und lässt das Cetrarin ungelöst.

*Cetrarin.* Dieser bittere Bestandtheil des isländischen Mooses ist nach mir von Rigaletti und besonders von Herberger untersucht worden. Die folgende Beschreibung ist grösstentheils aus der Arbeit des letzteren entnommen. Das Cetrarin wird am besten aus dem Moos ausgezogen durch Kochen mit wasserfreiem Alkohol, so lange dieser davon einen bitteren Geschmack annimmt. Wird dann der Alkohol grösstentheils abdestillirt, so setzt sich aus dem in der Retorte gebliebenen Rückstande das Cetrarin in Körnern ab. Aus der davon abgegossenen Flüssigkeit kann noch mehr Cetrarin erhalten werden, wenn man sie freiwillig verdunsten lässt. Dann wird die Mutterlauge abgegossen, die körnige Masse ausgepresst, mit wenigem kalten Wasser gewaschen, zwischen Löschpapier wohl ausgedrückt und noch feucht mit Aether behandelt, welcher daraus Blattgrün auszieht, und neben diesem etwas Cetrarin auflöst. Das Ungelöste ist nun ein weisses, leichtes Pulver. Zum Abwaschen kann man, statt des Aethers, kleine Portionen Alkohol von 0,83 spec. Gewicht anwenden in einem kleinem Robiquet'schen Extractions-Apparate. Das in dem durchgegangenen Alkohol oder Aether zugleich aufgelöste Cetrarin kann grösstentheils durch künstliche Abkühlung daraus erhalten werden. Um das Cetrarin im höchsten Grade seiner Reinheit zu erhalten, wird es in seiner 200fachen Menge kochenden wassersfreien Alkohols aufgelöst, woraus es sich beim Erkalten in dendritischen, aus Körnern zusammenge-

webten Massen wieder absetzt. Je stärker die Alkoholauflösung gegen das Ende abgekühlt wird, desto vollständiger scheidet sich das darin Aufgelöste wieder ab. Etwas bleibt immer darin zurück, und kann durch Abdestilliren des grössten Theils des Alkohols und Abkühlung der zurückgebliebenen Flüssigkeit, wiewohl weniger rein, gewonnen werden.

Rigatelli hat zu pharmaceutischem Behuf folgende Bereitungsmethode angegeben: Man übergiesst 1 Theil fein zerstossenes Moos mit 6 Theilen Spiritus von 0,900, kocht es damit ½ Stunde, filtrirt, presst, behandelt den Rückstand mit 2 Theilen kalten Wassers, mischt das wieder abfiltrirte Wasser mit der spirituösen Flüssigkeit, lässt diese sich klären, setzt dann, für jedes Pfund Moos, 7 Drachmen concentrirte Schwefelsäure hinzu, mischt diese spirituöse Flüssigkeit mit 18 Pfund Wasser, schüttelt wohl um und lässt das Cetrarin sich absetzen, welches dann auf einem Filter gesammelt und mit kaltem Wasser wohl ausgewaschen wird. Man kann es hierauf krystallinisch erhalten, wenn man es durch Kochen in 24 Theilen Spiritus auflöst, die Lösung mit 54 Theilen kochenden Wassers vermischt, dann mit ⅓ concentrirter Schwefelsäure versetzt und langsam abkühlen lässt, wobei sich das Cetrarin in krystallinischen Körnern absetzt. 1 Pfund Moos liefert 2½ Drachmen Cetrarin. Das so erhaltene Cetrarin enthält aber ein wenig Gyps von aufgelösten Kalkerdesalzen des Mooses und Blattgrün, und muss daher auf die vorhin angeführte Weise weiter davon gereinigt werden.

Wird das Moos zu pharmaceutischen Zwecken mit schwacher Lauge ausgezogen, um daraus eine nicht bitter schmeckende Gelée darzustellen, so kann das Cetrarin aus der abgegossenen Lauge erhalten werden, indem man sie mit Schwefelsäure übersättigt, den Niederschlag auf ein Filter nimmt, und ihn mit Aether und Alkohol auf die bereits erwähnte Weise reinigt. Dem Alkohol muss ein wenig Chlorwasserstoffsäure beigemischt werden, um aus dem Cetrarin alles Alkali auszuscheiden.

Das Cetrarin besitzt in reinem Zustande folgende Eigenschaften: Es bildet ein feines weisses Mehl, welches aus kleinen, runden, nicht krystallinischen Körnern besteht, und stark abfärbt. Es ist zart anzufühlen, hat keinen Geruch und

und schmeckt nach einigen Augenblicken höchst unangenehm und stark bitter, was lange anhält. Es ist schwerer als Wasser, schmilzt nicht, wird bei + 120° braun, erweicht und bläht sich auf, wird bei + 180° schwarz und stösst dabei einen weissen Rauch aus, während ein braunes Brandöl übergeht, welches bei dem Erkalten krystallinisch erstarrt und die Consistenz von Butter annimmt. Erst bei + 200° ist die Zersetzung vollständig. Die dabei zurückbleibende aufgeschwollene Kohle verbrennt ohne Rückstand. Unter den Destillationsproducten befindet sich keine Spur von Ammoniak, auch nicht, wenn das Cetrarin mit Kalkerde destillirt wird. Es enthält kein Wasser, was durch Wärme oder Bleioxyd abgeschieden werden könnte. Die Löslichkeit des Cetrarins in einigen Lösungsmitteln ist von Herberger sehr genau bestimmt worden. Es wird in folgenden Verhältnissen aufgelöst:

| 100 Theile Flüssigkeit lösen auf: | beim Kochpunkte, | bei + 25°, | bei + 14° |
|---|---|---|---|
| Wasser . . . . . . . | 0,02 | — | 0,015 |
| Wasserfreier Alkohol . . | 1,70 | — | 0,280 |
| Alkohol von 0,83 bis 0,84 | 0,44 | 0,28 | 0,040 |
| Alkoholfreier Aether . . | 0,93 | — | 0,570 |
| Gewöhnlicher Aether . . | 0,87 | — | 0,500 |
| Schwefelkohlenstoff . . . | — | — | 0,020 |
| Rectificirtes Petroleum . . | 0,02 | — | Spuren |
| Rectificirtes Terpenthinöl . | 0,05 | — | Spuren |

In fetten Oelen ist es ganz unlöslich, in Kreosot und Essigäther wenig löslich. Es sieht aus, als wenn salzhaltiges Wasser mehr, als reines Wasser davon auflöse. Die meisten dieser Auflösungen schäumen beim Umschütteln. Keine von diesen Auflösungen zeigt saure oder alkalische Reactionen. Chlor, Jod und Brom wirken in trockner Form nicht auf das Cetrarin. Wird Cetrarin lange mit Wasser gekocht, so verändert sich seine Zusammensetzung. Nicht nur wird die Lösung gelb, sondern auch das Ungelöste allmälig gefärbt und am Ende braun, gleich wie Extractabsatz. Säuren vermindern die Löslichkeit des Cetrarins in den erwähnten Lösungsmitteln. Wird eine concentrirte Lösung des Cetrarins in Wasser oder Alkohol mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und anderen Mineralsäuren vermischt, so wird das Cetrarin in gallertartigen

Flocken ausgefällt, jedoch nicht vollständig. Pflanzensäuren scheinen seine Löslichkeit nicht zu vermindern. Aus den erhaltenen Niederschlägen kann die Säure vollständig ausgewaschen werden.

Concentrirte Schwefelsäure zerstört das Cetrarin, wobei es gelb, roth und zuletzt tief dunkelbraun wird, anfänglich zusammenbackt und sich dann auflöst. Die braune Flüssigkeit wird durch Wasser bis zur Farblosigkeit gefällt. Der Niederschlag ist unlöslich in andern Säuren, löst sich aber in Alkalien mit brauner Farbe auf und wird daraus durch Säuren in braunen Flocken gefällt.

Von concentrirter Salpetersäure wird das Cetrarin unter Entwickelung von Stickoxydgas in ein gelbes Harz verwandelt, welches von der Säure nicht ganz aufgelöst wird. Das Aufgelöste wird durch Wasser aus der Säure gefällt, worauf die verdunstete saure Flüssigkeit Oxalsäure liefert. Das gelbe Harz ist schwerlöslich in Alkohol, wenig löslich in Aether und Terpenthinöl, aber leicht löslich in Essigäther. Von Phosphorsäure und Essigsäure wird etwas davon gelöst, durch Wasser aber nicht wieder gefällt.

Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst ein wenig Cetrarin auf, aber das Unaufgelöste wird ohne Gasentwickelung und ohne Formveränderung dunkelblau. Eine verdünntere Säure bewirkt beim Kochen dieselbe Farbenveränderung. Dabei löst sich ein wenig Cetrarin auf, welches durch Wasser sogleich unverändert wieder ausgefällt wird. Setzt man aber das Kochen fort, so fällt es von selbst dunkelblau nieder. Dieser blaue Körper wird beim Trocknen hellblau, besitzt einen bitteren Geschmack, ist etwas in Wasser, Alkohol und Aether löslich, wird leicht verändert und geht bei fortgesetztem Kochen mit Wasser in dieselbe braune Substanz über, welche das Cetrarin liefert. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn mit blutrother Farbe auf; bei Zusatz von Wasser fällt er wieder blau nieder. Nach einer Weile geht die Farbe in braun über, und er wird dann durch Wasser braun gefällt. Concentrirte farblose Salpetersäure löst ihn mit rosenrother oder carminrother Farbe auf, Wasser fällt ihn aber blau. Nach einer längeren, besonders durch Wärme unterstützten Einwirkung wird er in ein bräunliches Harz und in Oxalsäure verwandelt. Löst man den blauen Körper in einer

Auflösung von Zinnchlorür, die ein wenig Chlorid enthält, auf, so kann aus der Flüssigkeit ein blauer Lack durch Alkali ausgefällt werden, welcher dann eine Verbindung des blauen Körpers mit Zinnoxyd ist. Mit gasförmiger Chlorwasserstoffsäure bringt das Cetrarin andere Reactionen hervor. Bei gewöhnlicher Lufttemperatur wirken sie nicht auf einander. Bei gelinder Erwärmung aber schmilzt das Cetrarin, bläht sich auf und verkohlt, während eine orangerothe ölartige Flüssigkeit überdestillirt und sich eine geringe Menge einer prächtig rothen Substanz sublimirt. Diese Producte sind nicht weiter untersucht worden.

Gerbsäure und Gallussäure bewirken in der Lösung des Cetrarins in Wasser oder Alkohol keine Veränderungen.

Sowohl kaustische als kohlensaure Alkalien lösen das Cetrarin auf. Ist die Lösung sehr concentrirt, so färbt sie sich, besonders wenn sie durch Wärme unterstützt war, gelb, am Ende braun, und dann fällen Säuren daraus braune Flocken, die denen ganz gleich sind, welche aus dem Cetrarin durch Schwefelsäure und durch Kochen mit Wasser gebildet werden. Ammoniak verhält sich den fixen Alkalien gleich. Wird das Cetrarin bis zur Sättigung in einer sehr verdünnten kaustischen Kalilauge aufgelöst, so wird die Lösung gegen das Ende gelb, und behält ihre alkalische Reaction. Vermischt man die Lösung mit Essigsäure, bis sie anfängt sauer zu reagiren, so fällt eine Verbindung von Cetrarin mit Alkali in gelatinösen Flocken nieder, die sehr schwer abzuscheiden und zu trocknen sind, ohne jedoch dabei die vorerwähnte Veränderung in Braun zu erleiden. Diese Flocken sind wenig löslich in Wasser und Alkohol. Ihre Lösung in Alkohol wird beim Vermischen mit wenig Goldchlorid grünlich und setzt nach einigen Stunden ein schwarzes Pulver ab. Mit Platinchlorid entsteht nach 12 Stunden ein lilafarbener krystallinischer Niederschlag; mit Kupferchlorid ein hellgrüner; mit salpetersaurem Silberoxyd ein weisser, am Lichte roth werdender; mit Eisenchlorid ein rother, während die Flüssigkeit nach einer Weile roth bis tief blutroth wird; mit Eisenchlorür entsteht ebenfalls ein rother Niederschlag, während die Flüssigkeit roth wird, der Eisengehalt kann jedoch ganz in rothen Flocken ausgefällt werden. Mit salpetersaurem Kobaltoxyd entsteht nach einer Weile ein rothbrauner

Niederschlag. Im Allgemeinen werden alle Metallsalze durch Cetrarin-Alkali gefällt. Herberger verbrannte die Silberverbindung und fand in zwei Versuchen, dass sie 10,3516 und 10,476 Procent Silberoxyd enthält. Bei der Annahme, dass 1 Atom Basis nur 1 Atom Cetrarin aufgenommen hat, was jedoch keineswegs entschieden ist, würde das Atomgewicht des Cetrarins auf 13972,68 steigen.

Rigatelli hat angegeben, dass das Cetrarin als ein wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber in Italien viel angewendet werde.

Moosstärke. Der eben erwähnte Bestandtheil des isländischen Mooses ist es, welcher die Lösung der Stärke so bitter schmeckend macht. Inzwischen ist es sehr leicht, die Moosstärke davon zu befreien, wenn das Moos auf die bei der Moosstärke, Bd. VI. pag. 392 angeführte Weise mit einer kalten, schwachen Auflösung von gewöhnlicher Pottasche behandelt wird. Aus dem mit Alkohol ausgezogenen Moos nimmt kaltes Wasser Gummi, und eine kalte Pottaschenlösung Extractabsatz auf, worauf sich durch Kochen mit Wasser die Moosstärke auflöst, wie bereits a. a. O. angegeben wurde.

Zur vollständigen Trennung der Bestandtheile des isländischen Mooses und zur Darstellung der völlig reinen Moosstärke schreibt Payen folgende Methode vor: Das Moos wird gröblich zerstossen, und dann nach einander ausgezogen mit Wasser, Aether, wasserfreiem Alkohol, mit Alkohol von 60 Procent, schwacher Lauge von kohlensaurem Natron, die ohngefähr $^1/_3$ Procent Natronsalz aufgelöst enthält, und endlich mit Chlorwasserstoffsäure, die mit 100 Theilen Wassers verdünnt ist. Dann wird das Moos mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr sauer wird und nun mit reinem Wasser bei $+90^0$ behandelt. Die so erhaltene Lösung wird im luftleeren Raume bis zur Trockne verdunstet und die trockne Masse noch einmal mit kaltem Wasser, Alkohol und Aether behandelt, um die letzten zurückgebliebenen Spuren fremder Substanzen auszuziehen, worauf der Rückstand auf's Neue im luftleeren Raume getrocknet wird. Dann bildet er eine durchscheinende, vollkommen farblose Masse, gewöhnlich in Gestalt einer runzlichen Lamelle, die sich auf die Wände des Gefässes aufgelegt hat. Die so gereinigte Stärke fand

Payen mit der Kartoffelstärke procentisch ganz gleich zusammengesetzt, was mit dem von Guerin-Vary, Bd. VI. S. 394 Angeführten in Widerspruch steht. In dieser Stärke hat er jedoch noch eine Substanz zu finden geglaubt, von der Bd. VI. pag. 395 angeführt wurde, dass sie in einigen anderen stärkehaltigen Flechten enthalten sei, nämlich Inulin. Er erhielt es, als er eine Lösung von Moosstärke durch Diastas in Dextrin und Zucker verwandelte, worauf das Inulin auf die gewöhnliche Weise durch Einkochen der Flüssigkeit abgeschieden werden konnte, indem es beim Erkalten niederfiel.

Der Extractabsatz, wenn es anders richtig ist, diesem Körper diesen Namen zu geben, besitzt, so wie er durch Ausziehung mit Kalihydrat erhalten wird, ganz eigenthümliche Eigenschaften. Wird das Alkali mit Essigsäure gesättigt und die Flüssigkeit abgedampft, so zieht Alkohol das essigsaure Kali aus, und lässt diesen Stoff als eine braune, wie Caoutchouc elastische oder dem coagulirten Eiweiss ähnliche Masse zurück, die aber bei der Destillation kein Ammoniak gibt und von überschüssig zugesetzter Essigsäure nicht aufgelöst wird.

Das Moosskelett hat ungefähr die den stärkeartigen Faserstoff charakterisirenden Eigenschaften, wie er in verschiedenen Wurzeln, wie Kartoffeln, Erdäpfeln u. a., enthalten ist. Es ist nach dem Auskochen schleimig und trocknet langsam zu einer knochenharten, schwarzen, im Bruche glasigen Masse. Angezündet, glimmt es, ungefähr wie Torf oder Zunder, ohne Flamme, und mit Verbreitung eines brenzlich säuerlichen Geruchs fort, und lässt viel weisse Asche zurück. Einige Zeit lang mit Wasser im Papinischen Topf gekocht, löst sich ein Theil zu einem, in jeder Hinsicht mit dem Gummi von gerösteter Stärke übereinkommenden Gummi auf. Eben so wird es durch Kochen mit Essigsäure partiell in Gummi verwandelt. Salzsäure löst dasselbe nicht auf; kaustisches Kali färbt sich braun damit, ohne es aufzulösen. In Bleiessig gelegt, verbindet es sich mit Bleioxyd, schrumpft zusammen, wird hart und hellgrau. In Galläpfelinfusion schlägt es Gerbsäure auf sich nieder und wird gewissermaassen gegerbt.

Das zweifach-lichensaure Kali erhält man aus dem Al-

kohol-Extract nach dem Ausziehen des Harzes durch Aether und des Cetrarins und Syrups mit wenig Alkohol; es bleibt bräunlich zurück, und kann durch Auflösen in Wasser und Umkrystallisiren farblos erhalten werden und enthält dann zugleich eine Portion Kalksalz. — Nach neueren Angaben indessen soll diese Säure keine eigenthümliche sein, sondern in ihren Eigenschaften und Zusammensetzung mit der Fumarsäure (Bd. VI. pag. 168) übereinkommen, daher also die am angeführten Orte, pag. 159 beschriebene Lichensäure aus der Reihe der eigenthümlichen vegetabilischen Säuren zu streichen wäre.

*Cochlearia officinalis.* Das nach dem Einkochen des ausgepressten Saftes vom Löffelkraut erhaltene Extract enthält, nach Braconnot:

| | |
|---|---|
| Ein braunes, süsses, nur in heissem Alkohol lösliches, von Gerbsäure fällbares Extract | 48,33 |
| Einen in Alkohol unlöslichen, von Gerbsäure fällbaren Stoff | 32,00 |
| Kalisalz mit einer Pflanzensäure | 6,67 |
| Kalksalz mit einer Pflanzensäure | 8,67 |
| Gyps und Chlorcalcium (nebst Verlust) | 5,00 |

Die frische Pflanze selbst enthält, ausser diesem Saft, ein scharfes, schwefelhaltiges Oel (Bd. VI. pag. 641), Pflanzeneiweiss, Blattgrün und Holzfaser. In dem Safte des Löffelkrauts hat man bisweilen Salpeter gefunden.

*Conium maculatum.* Der giftige Saft des Schierlings ist von Schrader analysirt worden, welcher seine Zusammensetzung auf eine erstaunenswürdige Art der vom Weisskohl-Saft ähnlich fand. Er enthielt, von 100 Th. frischem Schierling berechnet:

| | |
|---|---|
| Grünes Satzmehl | 0,80 |
| Pflanzeneiweiss | 0,31 |
| Harz | 0,15 |
| Gummiartiges Extract | 3,52 |
| In Wasser und Alkohol löslichen Extractivstoff | 2,73 |

Ausserdem Salze von Kali, Kalkerde, Talkerde, Eisenoxydul und Manganoxydul, mit Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Phosphorsäure. Wovon eigentlich die giftigen Wirkungen des Schierlings abhängen, konnte er nicht aus-

mitteln. Späterhin hat man hiervon die Ursache kennen gelernt, wie wir bereits Bd. VI. pag. 357, bei Beschreibung des Coniins gesehen haben.

*Equisetum fluviatile.* Diese Species von Schachtelhalm ist von Braconnot analysirt worden. Sie ist wegen der Equisetsäure merkwürdig geworden, welche dieser Chemiker darin entdeckt hat. Er hat ausserdem darin gefunden:

| | |
|---|---|
| In Alkohol unlöslichen Extractivstoff | 1,00 |
| Zuckerartige, in Alkohol lösliche Substanz | 0,86 |
| Fette Substanz und Chlorophyll | 0,08 |
| Stickstoffhaltige, durch Chlorwasserstoffsäure roth werdende Substanz | 0,02 |
| Pectinsäure | 2,26 |
| Equisetsaure Talkerde | 1,11 |
| Essigsaure Talkerde | 0,14 |
| Holzfaser | 5,30 |
| Kieselerde | 4,32 |
| Schwefelsaures Kali | 1,02 |
| Schwefelsaure Kalkerde | 1,22 |
| Chlorcalcium | 0,98 |
| Phosphorsaures Kali | 0,01 |
| Kalkerde, die mit Kieselerde verbunden zu sein schien, Spuren von essigsaurer Kalkerde und Talkerde, oxalsaure Kalkerde und Wachs | 0,20 |
| Wasser | 81,33 |

*Fumaria officinalis.* Nach der Analyse von Merk enthält der Erdrauch: *Blattgrün* und *Pflanzeneiweiss* in Form von grünem Satzmehl, einen *bitteren Extractivstoff*, gemengt mit einer in Alkohol und Wasser löslichen, stickstoffhaltigen Materie, die von Galläpfelinfusion gefällt wird, ein *weiches Harz*, *Gummi*, Gyps, weinsauren Kalk, schwefelsaures Kali, Chlorkalium und phosphorsauren Kalk. 100 Th. frischen Erdrauchs geben 74 Th. ausgepressten Saft. Ich habe bereits im Bd. VI. pag. 168 die in der Fumaria enthaltene und darnach benannte Säure abgehandelt. Peschier, der dieselbe entdeckt hat, glaubte auch eine dem Corydalin analoge Salzbasis darin entdeckt zu haben, denn das Genus Corydalis wurde früher zu den Fumaria-Arten gerechnet. Er nannte sie *Fumarin*, und erhielt sie angeblich auf dieselbe Art, wie man das Corydalin darstellt. Nach seinen

Versuchen soll sie bitter schmecken, und sowohl in Wasser als Alkohol löslich, in Aether aber unlöslich sein. Diese Angabe ist bis jetzt ungeprüft geblieben.

*Gratiola officinalis.* Vauquelin fand in dem ausgepressten Saft des Gottesgnadenkrauts: sehr wenig Pflanzeneiweiss, denn der Saft wird sowohl durch Aufkochen als auch durch Galläpfelinfusion nur unbedeutend getrübt; einen eigenen Stoff, auf dem die drastische Wirkung der Erdgalle zu beruhen scheint, und den man erhält, wenn der Saft zum Extract abgedampft, dieses mit Alkohol behandelt, die Auflösung abgedampft und aus dem Rückstand, vermittelst kalten Wassers, eine Portion Extractivstoff und Salze ausgezogen werden. Die hierbei zurückbleibende klebrige Masse hat einen äusserst bitteren Geschmack, der indessen anfangs etwas Süssliches zeigt. Beim längeren Aufbewahren erhärtet sie. In Alkohol ist sie leicht löslich und wird auch von kochendheissem Wasser leicht aufgelöst, wiewohl hiervon eine grosse Menge nöthig ist. Noch mit den übrigen Bestandtheilen der Pflanze gemengt, wird er von Wasser in grösserer Menge aufgelöst, als der reine. Seine Auflösung in Wasser röthet das Lackmuspapier und fällt den Bleizucker mit brauner Farbe, welcher Niederschlag in Salpetersäure auflöslich ist. — Das, was kaltes Wasser aus dem Rückstande nach der Abdampfung der Alkoholauflösung auszieht, ist ein brauner, wegen einiger Einmengung vom vorigen, bitterschmeckender Extractivstoff. Der in Alkohol unlösliche Theil des eingekochten Saftes ist ein Gummi, welches mit Salpetersäure eine schwerlösliche, pulverförmige, saure, der Schleimsäure ähnliche Substanz gibt. Ausser dem Gummi ist darin auch eine stickstoffhaltige Materie enthalten. Im Uebrigen enthält der Saft folgende Salze: äpfelsaures Kali und Kalkerde, phosphorsauren und oxalsauren Kalk, und in der Asche des Extrakts findet man ausserdem Kieselerde und Eisenoxyd.

*Helvella Mitra.* Die Morcheln enthalten, nach der Untersuchung von Schrader:

| | |
|---|---|
| Krystallisirendes Stearin . . . . . . . . . . . . | 1,0 |
| Ein braunes fettes Oel . . . . . . . . . . . . . . | 3,0 |
| Schwammzucker . . . . . . . . . . . . . . . . . | 2,0 |

| | |
|---|---|
| In Alkohol lösliche stickstoffhaltige Materie, freie Boletsäure und freie Milchsäure enthaltend, nebst Chlorkalium | 29,4 |
| in Alkohol unlösliche, gummiartige, stickstoffhaltige Materie | 5,4 |
| Pflanzeneiweiss | 1,2 |
| Boletsaures und phosphorsaures Ammoniak und Kali | 8,0 |
| Schwammskelett (Fungin) | 39,6 |
| Wasser | 10,4 |

*Hordeum vulgare.* Um einen Begriff von der chemischen Mischung der Stengel der Gräser zu geben, will ich hier Einhof's vortreffliche Untersuchungen über das sowohl noch grüne und unreife, als auch über das gelbe und reife Stroh von gewöhnlicher Gerste anführen.

*a)* Grüne, unreife Stengel, vor dem Hervortreten der Aehre gesammelt, verloren beim völligen Austrocknen 82,81 Procent Wasser. Zerstossen und ausgepresst und das Zurückbleibende so lange mit Wasser ausgezogen, als sich dieses noch färbte, blieb zuletzt weisse, etwas ins Grüne ziehende Pflanzenfaser zurück, die nach dem Trocknen 9,54 vom Gewicht der frischen Stengel ausmachte. — Der ausgepresste Saft gleicht einer grünen Milch, riecht stark nach frischem Gras und klärt sich weder von selbst, noch durch Seihen. Bis zu ungefähr + 75 bis 80° erhitzt, sammelt sich das darin aufgeschlämmte Satzmehl, setzt sich ab und lässt sich dann abfiltriren. Sein Gewicht betrug 2,45. Es lässt sich wieder leicht in Wasser aufschlämmen, sinkt aber auch wieder nieder. Dieses Satzmehl besteht aus Blattgrün, welches sich durch Alkohol ausziehen lässt, aus coagulirtem Pflanzeneiweiss, welches sich in verdünntem kaustischen Kali auflöst, und aus etwas beim Stampfen der grünen Pflanze vor dem Auspressen losgeriebener Pflanzenfaser. Wird der vom Satzmehl abfiltrirte Saft gekocht, so gerinnt noch mehr Pflanzeneiweiss, das sich abfiltriren lässt, und beim Abdampfen der klaren Flüssigkeit bleibt ein braunes Extract zurück. Aus diesem nimmt Alkohol einen braunen Extractivstoff von einem unangenehmen, aber wenig bitteren Geschmack auf, der von Alaun, dessen freie Säure zuvor genau gesättigt wurde, und von Zinnchlorür mit brauner Farbe gefällt wird, und der beim Abdampfen, sowie auch

durch Einwirkung von Chlor, einen schwerlöslichen, gelbbraunen Absatz bildet; kurz, welcher die allgemeinen Charactere des Extractivstoffs hat. Aether löste nichts daraus auf, zum Beweise der Abwesenheit von Harz. Dieser Extractivstoff beträgt 2,9 Proc. vom Gewicht der Stengel. — Das, was Alkohol aus dem Rückstande des eingekochten Saftes nicht auflöste, war in Wasser unauflöslich; aber kaustisches Kali nahm Pflanzeneiweiss daraus auf, mit Hinterlassung von phosphorsaurem Kalk. Der ganze Gehalt von Pflanzeneiweiss (den im Satzmehl nicht mitgerechnet) betrug 0,9 Procent. Die phosphorsaure Kalkerde, die im Safte durch einen Ueberschuss von Phosphorsäure aufgelöst war, betrug 0,4 Procent (Verlust 1,17).

*b)* Die gelben reifen Stengel enthielten nicht mehr als 10,94 Proc. Wasser. Mit kaltem Wasser gaben sie eine gelbe Infusion, aus der sich durch Kochen und beim Abdampfen Pflanzeneiweiss absetzte, 1,7 Proc. vom Gewicht der Stengel. Die zum Extract abgedampfte Infusion gab einen braunen bitterschmeckenden Stoff, wovon sich das Meiste in Alkohol auflöste; der darin unlösliche Theil verhielt sich im Uebrigen, im Geschmack und zu Reagentien, ganz gleich, so dass beide als dieselbe Art von Extractivstoff betrachtet werden können, wie er in dem grünen Stengel enthalten ist. Sein Gewicht betrug 2,45 Procent. Aus den mit kaltem Wasser ausgezogenen Stengeln wurde, durch wiederholtes Kochen mit Wasser, ein Gemenge von demselben in Alkohol theils löslichen, theils unlöslichen Extract mit Extractabsatz und Kieselerde erhalten. Das in Alkohol und Wasser auflösliche Extract betrug 13,04, oder mit dem von kaltem Wasser ausgezogenen, zusammen 15,49. — Der beim Auflösen des Extracts in Wasser zurückbleibende Extractabsatz betrug 0,9, hinterliess aber beim Verbrennen 0,71 Kieselerde. Auf welche Weise und in welcher Verbindung diese Kieselerde im Stroh-Decoct aufgelöst war, ist nicht aus den analytischen Versuchen zu ersehen. Unlösliche Pflanzenfaser 70,31. Diese enthält indessen noch verändertes Blattgrün, ausziehbar durch kochenden Alkohol, nach dessen Abdestilliren es als ein gelbes Wachs zurückbleibt, nebst geronnenem Pflanzeneiweiss, welches sich durch eine verdünnte, warme Kalilauge ausziehen und daraus dann nieder-

schlagen lässt. Die Mengen derselben wurden nicht bestimmt. — Diese beiden Untersuchungen von Einhof zeigen uns die chemische Natur der gewöhnlichen Nahrungsmittel des Rindviehes, da man annehmen kann, dass die Zusammensetzung des frischen Grases mit der der frischen Gerstenstengel übereinkommt. Ich werde weiter unten noch eines dahin gehörenden Stoffes, nämlich die Untersuchung des grünen Erbsenstrohes, erwähnen, als eine Probe von der Beschaffenheit derjenigen grünen Diadelphisten, welche von dem Vieh im frischen Zustande oder als Heu verzehrt werden.

*Indigofera Anil.* Siehe das Folgende.

*Isatis tinctoria.* Die Waidpflanze ist von Chevreul mit vorzüglicher Sorgfalt untersucht worden. Er fand, dass von 100 Th. frischem Waid durch Auspressen 65,40 Th. Saft erhalten wurden. Nach dem Vermischen mit Wasser und erneuertem Auspressen wurden aus der ausgepressten Masse noch 29,65, zusammen 95,05, erhalten; die ausgepresste Pflanzenfaser betrug 4,95. Aus dem Safte wurde durch Filtriren 1,95 grünes Satzmehl erhalten. 100 Theile frischer Waid gaben nach dem völligen Austrocknen 13,76 Theile. — Das grüne Satzmehl besteht, wie bei den frischen Pflanzen überhaupt, aus Blattgrün und Pflanzeneiweiss, aber es enthält ausserdem zugleich Indigo. Alkohol zieht zuerst Blattgrün aus, das hier mehr harz- als wachsartig zu sein scheint, und beim wiederholten Ausziehen wird der Alkohol blaugrün und zuletzt blau. Geschieht dieses Ausziehen mit kochendem Alkohol, so lässt er beim Erkalten eine gewisse Menge Indigo, bisweilen in feinen microscopischen Nadeln, fallen; es ist aber schwer oder unmöglich, den Indigo vollkommen von dem Pflanzeneiweiss zu trennen, welches eine graugrüne Farbe behält. — Selbst die ausgepresste Waidmasse enthält, ausser der Pflanzenfaser, noch eine geringe Menge grünes Satzmehl.

Der vom Satzmehl abfiltrirte Saft röthet das Lackmuspapier. Er enthält Pflanzeneiweiss aufgelöst. Bis zu $+44°$ erhitzt, fängt er an sich zu trüben, und wird er bei $+55°$ vom Feuer genommen und filtrirt, so lässt er auf dem Filtrum Pflanzeneiweiss zurück, grün gefärbt von Blattgrün, das sich durch Alkohol ausziehen lässt. Der abfiltrirte Saft

enthält noch viel Pflanzeneiweiss, das sich durch Erhitzen bis zu + 90° abscheiden lässt und dann rosenroth ist. Es enthält einen rothen harzartigen, durch Alkohol ausziehbaren Farbstoff, der, bei den von Chevreul damit angestellten Versuchen, sich so sehr ähnlich dem Indigroth verhielt, dass man ihn, ohne einen grossen Fehler zu begehen, als solches betrachten kann. Nach dem Ausziehen vom Indigroth löst kochender Alkohol auch etwas Indigblau auf.

Der gekochte und filtrirte Saft setzt, bis zum dünnen Extract abgedampft, während des Abdampfens kleine Krystalle von citronensaurem und schwefelsaurem Kalk ab, und gibt darauf, mit Alkohol vermischt, noch mehr von diesen Salzen, zugleich mit phosphorsaurem Kalk, phosphorsaurem Eisenoxydul und Manganoxydul, Salpeter und einer stickstoffhaltigen Materie, die freie Säure enthält. — Das mit Alkohol vermischte Extract bildet eine braune Auflösung, gibt bei der Destillation einen riechenden Alkohol, der essigsaures Ammoniak und Essigsäure enthält, und aus der in der Retorte zurückbleibenden braunen Flüssigkeit wird durch Vermischung mit Wasser eine kastanienbraune Substanz niedergeschlagen, die so sehr einer Verbindung von Indigbraun mit freier Säure gleicht, dass ich sie für Indigbraun halte; in der Flüssigkeit bleibt, ausser einer kleinen Menge von derselben Substanz, ein zuckerartiger Extractivstoff, nebst viel Salpeter, Chlorkalium, essigsaurem Kali und essigsaurem Ammoniak, aufgelöst. — Ausserdem fand Chevreul im Waid zwei krystallisirende Stoffe, deren Eigenschaften er künftig zu beschreiben sich vorbehalten hat.

Obgleich der Indigo bei den oben erwähnten Versuchen mit dem Satzmehl und dem Pflanzeneiweiss gefällt erhalten wurde, so ist dies doch nur eine Folge vom Einfluss der Luft; denn als zerstossener Waid mit luftfreiem Wasser macerirt wurde, so bekam Chevreul eine gelbe Auflösung, die durch Vermischen mit Kalkwasser rothgelb wurde, sich an der Luft bläute und Indigo absetzte. Ein Ueberschuss von Kalkhydrat schlug daraus grünliche, in der Luft blau werdende Flocken nieder.

Wird trockner Waid mit kochendem Wasser in einem Destillationsgefässe behandelt, so geht ein riechendes, schwefelhaltiges Destillat über, welches, obgleich es die Bleisalze

nicht schwärzt, durch Behandlung mit Chlor die Eigenschaft bekommt, die Barytsalze zu fällen. Das Decoct enthält die Salze, den Zucker, den Extractivstoff und eine Portion Pflanzenleim oder Indigbraun. Beim Abdampfen gibt es 34 Procent vom Gewicht des Waids. Aus dem ausgekochten Waid löst Alkohol im Kochen Blattgrün und Indigo auf. Beim Erkalten schlägt sich ein wachsartiges Blattgrün nieder, und wird die filtrirte Alkohol-Auflösung bis zu einem gewissen Grade abdestillirt, so setzen sich blaue Flocken ab. Werden die letzten Abkochungen für sich destillirt, so enthalten sie reineren Indigo, und setzen anfangs Indigo in purpurfarbenen Schuppen ab. Wird die von diesen abfiltrirte Flüssigkeit von Neuem destillirt, bis ein grosser Theil von Alkohol übergegangen ist, so setzen sich weisse Flocken ab, und beim Erkalten der Flüssigkeit bilden sich weisse Krystallkörner. Diese Flocken und Krystalle werden an der Luft blau und sind reducirter Indigo, oder enthalten denselben. Alkohol zieht 11 Procent Substanzen aus dem getrockneten Waid aus.

Bei der Analyse von Indigofera Anil, der gewöhnlichen Indigpflanze, erhielt Chevreul ganz gleiche Resultate, aber 30 Mal mehr Indigo, und viel wenigere in Alkohol lösliche Bestandtheile im Extract des eingekochten Saftes. Der frisch ausgepresste Saft ist nicht sauer, wird es aber sehr bald. Das grüne Satzmehl vom Anil enthielt ausserdem, neben Pflanzeneiweiss und Blattgrün, auch Indigroth.

*Ledum palustre*. Diese Pflanze ist von Meisner analysirt worden; derselbe hat darin gefunden:

| | |
|---|---|
| Flüchtiges Oel | 1,56 |
| Blattgrün | 11,40 |
| Harz | 7,50 |
| Gerbsäure (eisengrünende), saures und neutrales äpfelsaures Kali, essigsaures Kali und Kalkerde | 4,20 |
| Zucker, nicht krystallisirbarer | 3,00 |
| Braune Substanz mit saurem äpfelsaurem Kali und Kalkerde | 4,60 |
| Gummi | 6,10 |
| Schleimige, mit Kali ausgezogene Substanz | 31,20 |
| Extractabsatz | 4,00 |

| | |
|---|---|
| Pflanzenfaser . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 11,00 |
| Wasser . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 6,00 |
| | 91,56 |

Das Ledum palustre liefert bei der Destillation mit Wasser ein flüchtiges Oel. So lange die Destillation langsam geschieht, erhält man anfänglich ein klares Eläopten von gelblicher Farbe, welches später durch mitfolgendes Stearopten trübe wird. Grassmann erhielt von 10 Pfund frischem Ledum palustre 6 Drachmen eines halberstarrten Oels, welches ungefähr ⅓ Eläopten enthielt. Sie werden am besten getrennt durch starke Abkühlung und Pressen zwischen Löschpapier, welches das Oel einsaugt, das dann daraus durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Dann wird es ungefärbt erhalten. Es besitzt einen starken, betäubenden Geruch. Das Stearopten wird von zurückgebliebenem Eläopten mit wenig kaltem Alkohol befreit, darauf in kochendem Alkohol gelöst, woraus es in weissen, glänzenden Prismen krystallisirt. In reinem Zustande besitzt es keinen Geruch. Von Aether wird es, und etwas auch, wiewohl wenig, von Wasser aufgelöst. Das mit Ledum palustre destillirte Wasser setzt nach einigen Tagen ein wenig Stearopten ab, welches in der Wärme sich darin aufgelöst hatte. Es löst sich etwas in Chlorwasserstoffsäure, etwas mehr in Essigsäure, und enthält nach dem Auskrystallisiren ein wenig Essigsäure. Von Kalilauge wird es nicht mehr als von Wasser aufgelöst.

*Lichen islandicus.* Siehe Cetraria islandica.

*Lichen parietinus.* Siehe Parmelia parietina.

*Melampyrum nemorosum.* In dieser Pflanze hat Hünefeld eine eigenthümliche krystallisirbare Substanz gefunden, die er *Melampyrin* genannt hat. Die Pflanze wird zu Anfange des Blühens eingesammelt, getrocknet, mit Wasser ausgekocht und das Decoct zur Consistenz eines dünnen Honigs abgedunstet. Nach einiger Zeit schiessen daraus Krystalle von Melampyrin an. Dann wird die Masse mit ein wenig Wasser verdünnt, so dass sie von den Krystallen abgegossen werden kann. Die abgegossene Flüssigkeit wird mit Bleiessig gefällt, filtrirt, mit Schwefelwasserstoff von überschüssigem Bleioxyd befreit, wieder filtrirt, mit Thier-

kohle behandelt, verdunstet und zum Krystallisiren hingestellt; dann krystallisirt eine neue Portion Melampyrin aus. Diese Substanz krystallisirt in ziemlich grossen, farblosen, rhombischen Prismen, ist geruchlos, beinahe geschmacklos, leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol, und zwar um so mehr, je stärker derselbe ist, und vollkommen unlöslich in wasserfreiem Alkohol und Aether. Sie liefert bei der trocknen Destillation kein Ammoniak, brennt wie Stärke und ihre Lösung in Wasser fällt keine Metallsalze.

*Melilotus officinalis.* In dieser Pflanze hat Fontana eine flüchtige krystallisirbare Substanz gefunden, die daraus mit Alkohol von 0,94 ausgezogen werden konnte, und aus diesem beim Erkalten krystallisirte. Sie besitzt den Geruch der Blumen, welcher dem der Tonkabohnen ähnlich ist. Guillemette, welcher später darüber Versuche anstellte, hat gezeigt, dass sie mit dem Stearopten der Tonkabohnen, Bd. VI. pag. 635 vollkommen identisch ist. Nach Guillemette wird dieses Stearopten am besten ausgezogen, wenn man die trocknen blühenden Spitzen gröblich zerstösst, und das Pulver in einem Verdrängungsapparat mit Alkohol von 0,88 auszieht, bis neu aufgegossener Alkohol farblos durchgeht. Der Alkohol wird bis zu einem gewissen Grade wieder abdestillirt, und der Rest der freiwilligen Verdunstung überlassen, bis sich auf der Oberfläche eine fettige halbfeste Substanz absetzt, die sorgfältig abgenommen wird. Darauf wird das Verdunsten im Wasserbade bis zur dünnen Syrupconsistenz fortgesetzt. Aus diesem Syrup setzen sich im Verlauf von 48 Stunden feste Gruppen von nadelförmigen Krystallen ab, die man auf Leinen nimmt und darauf mit kaltem Wasser auswäscht. Die auf's Neue verdunstete Mutterlauge und das Waschwasser liefern noch eine Portion Krystalle, die aber gefärbt sind. Löst man die Krystalle in kochendem Wasser, kocht die Lösung mit Blutlaugenkohle und filtrirt noch siedend heiss, so setzen sich die Krystalle beim Erkalten ganz farblos wieder ab. Die Krystalle sind entweder seidenglänzende Nadeln, oder kurze schief abgestumpfte Prismen. Sie besitzen einen angenehmen Geruch, der an Steinklee erinnert, und einen scharfen Geschmack, der hintennach angenehm wird. Sie sind schwerer als Wasser, schmelzen in der Wärme zu einem farb-

losen Liquidum, und erstarren beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Sie lassen sich leicht sublimiren mit geringer theilweiser Zersetzung. In offener Luft verflüchtigt geben sie einen weissen Rauch, der etwas bittermandelartig riecht. Kaltes Wasser löst wenig davon auf, kochendes Wasser dagegen viel, welches beim Erkalten wieder auskrystallisirt. Ein Theil, den das Wasser nicht aufzulösen vermag, schmilzt zu einem ölartigen Körper, der nach dem Erstarren viel Festigkeit besitzt. Mit Wasser destillirt, liefern sie ein Destillat, welches ein wenig davon aufgelöst enthält und denselben Geruch besitzt, den das über Steinklee abdestillirte Wasser hat. Auf Pflanzenfarben reagiren sie weder sauer noch alkalisch. Von Alkohol und Aether werden sie in der Kälte leicht aufgelöst. Ihre Lösung in Wasser wird reichlich durch Bleiessig gefällt. Alkalien lösen davon nicht mehr als Wasser auf. Concentrirte Säuren, selbst Salpetersäure, lösen sie ohne Zerstörung auf, und durch Wasser werden sie wieder daraus gefällt. Salpetersäure kann davon abgedunstet werden, wobei die Krystalle nur etwas gelb gefärbt zurückbleiben. Sie bestehen aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 76,40 | — | 10 | — | 76,49 |
| Wasserstoff | 3,99 | — | 6 | — | 3,73 |
| Sauerstoff | 19,71 | — | 2 | — | 19,88 |

Das einer ganz gleichen Behandlung unterworfene Coumarin aus Tonkabohnen zeigte ganz gleiche Eigenschaften und Zusammensetzung.

*Melissa officinalis.* Die Citronenmelisse enthält, nach Dehne, $^1/_{1920}$ ihres Gewichts von einem *flüchtigen Oel*, welches einen sehr angenehmen Citronengeruch hat. Es wird mit der Zeit gelb und zuletzt rothgelb. Jeder Tropfen Salpetersäure, so wie er in dieses Oel kommt, bringt einen schwarzen Niederschlag hervor, und zuletzt wird Alles in ein dunkelbraunes Harz verwandelt, welches nach dem Auswaschen der Säure zurückbleibt. Die Infusion von Melissenkraut enthält eisengrünende *Gerbsäure*, ein *bitteres Extract* und *Gummi* aufgelöst. Alkohol zieht aus dem Kraute, ausser Gerbsäure und Extract, auch einen Antheil *Harz* aus.

*Parmelia parietina.* Diese gelbe Flechtenart, die so oft Mauern und Zäune bekleidet, ist von Sander gegen

Wechselfieber

Wechselfieber empfohlen und von Schrader analysirt worden, welcher darin fand:

| | |
|---|---|
| Krystallinisches Stearin, harzartiges Blattgrün und gelben Farbstoff | 5,0 |
| Nicht krystallisirenden Zucker mit bitterem Extraktivstoff und einigen Salzen | 8,4 |
| Ein schwarzbraunes Gummi | 9,5 |
| Eine eigene elastische, zähe, leimartige Substanz | 7,5 |
| Moosskelett | 62,4 |
| Wasser (und Verlust) | 7,2 |

Nach Gumprecht giebt diese Flechte bei der Destillation mit Wasser ein grünes flüchtiges Oel, von butterartiger Consistenz, leichter als Wasser, von unangenehmem, schimmelartigen Geruch und Geschmack, der hintennach scharf ist; aber von 20 Pfund Flechte wurden nur 5 Gran Oel erhalten.

Nach Herbergers Analyse besteht diese Flechte aus:

| | |
|---|---|
| Gelbem Farbstoff, Parmelgelb (S. 174) | 3,5 |
| Rothem Farbstoff, Parmelroth | 0,5 |
| Wachs, beim Erkalten des Alkoholdecocts gefällt | 1,0 |
| Krystallinisches Stearin, beim Verdunsten des Alkohols abgesetzt | 0,5 |
| Chlorophyll | 6,0 |
| Weiches Harz | 3,5 |
| Gummi und Moosstärke | 9,0 |
| Pflanzenschleim | 5,2 |
| Zucker, Extractivstoff, Kochsalz und ein Kalisalz mit einer Pflanzensäure | 2,8 |
| Extractabsatz mit Spuren von phosphorsaurer Kalkerde | 2,0 |
| Extractabsatz mit Kalihydrat ausgezogen | 15,0 |
| Stärkeartige Pflanzenfaser | 46,0 |
| Wasser, Spuren eines flüchtigen Oels und Verlust | 5,0 |
| | 100,0 |

*Pisum sativum.* Die grünen, in voller Blüthe stehenden Erbsenstengel sind von Einhof analysirt worden. Er fand, dass sie beim Trocknen 78,13 Procent verloren. Als die Erbsenstengel zerstossen und ausgepresst, und die ausgepresste Masse von Neuem mit Wasser angerührt und ausgepresst wurde, blieb 10,42 Procent blassgrüne Pflanzenfaser zurück. Der ausgepresste Saft war grün und setzte ein

grünes Pulver ab, ohne klar zu werden. Dieses Pulver war Stärke, die ein wenig grünes Satzmehl mitgerissen hatte; in Wasser löste sie sich vollständig als Kleister auf, und wurde von Aether oder Alkohol nicht verändert. Sie betrug 1,38. Der abgegossene grüne Saft liess, nach dem Filtriren durch Papier, auf dem Filtrum 1,82 grünes Satzmehl aus Pflanzeneiweiss und Blattgrün zurück, ganz gleich dem von grünen Gerstenstengeln. Der filtrirte Saft war braungelb und klar. Beim Aufkochen gerann er und setzte Pflanzeneiweiss ab, wovon sich beim Abdampfen noch etwas mehr abschied. Der filtrirte und abgedampfte Saft gab ein Extract, aus dem Alkohol einen nicht krystallisirenden Zucker, nebst einer Portion Extractivstoff und etwas freier Galläpfelsäure auszog, welche letztere bewirkte, dass die Auflösung das Lackmuspapier röthete, mit Eisenoxydsalzen Dinteschwarz hervorbrachte, die aber die Leimauflösung nicht fällte. Diese betrugen zusammen 4,59. Der vom Alkohol nicht aufgelöste Theil des Extracts wurde von Wasser nicht vollständig aufgelöst. Dasselbe zog 0,6 von einem Extractivstoff aus, der ganz dem entsprechenden in den grünen Gerstenstengeln gleich war. Der in Wasser unauflösliche Theil war ein braungefärbtes Gemische von Extractabsatz, Pflanzeneiweiss und phosphorsaurem Kalk. Das Pflanzeneiweiss daraus betrug, mit dem durch Kochen des Safts erhaltenen, 0,91 Proc. vom Gewicht der Stengel, und der phosphorsaure Kalk 0,01 (Verlust 2,10).

*Rhus radicans (Toxicodendron)* enthält einen im höchsten Grad scharfen und giftigen Stoff, weshalb die Versuche mit der frischen Pflanze mit grosser Vorsicht angestellt werden müssen. Die zerstossenen Blätter geben, nach Achard, beim Auspressen 47 Procent grünen Saft, der grünes Satzmehl absetzt, welches, wie der Saft, nach Kohl riecht. Er röthet nicht das Lackmuspapier und gibt mit salpetersaurem Silber einen weissen Niederschlag, der selbst im Dunkeln bald schwarz wird. Aus dem ausgepressten Rückstand erhielt Achard 2,17 vom Gewicht der Blätter Harz, und 3,24 Procent gummiartiges Extract. Sowohl Rhus radicans als R. Vernix haben die Eigenschaft, sich zu schwärzen, wenn die Epidermis von den Zweigen abgerieben oder die Blätter zerquetscht und von der Luft getroffen werden. Bestreicht

man die grünen Zweige mit Salpetersäure oder Chlorwasser, so werden sie, nach van Mons, sogleich schwarz. Diese Eigenschaft rührt von einem noch wenig untersuchten Farbstoff, welcher, gleich dem Indigo, in dem Safte der Pflanze aufgelöst enthalten ist, sich aber sogleich schwärzt und unauflöslich wird, so wie er mit der Luft oder einer anderen oxydirenden Substanz in Berührung kommt. Der ausgepresste Saft von diesen frischen Rhusarten überzieht sich auf der Oberfläche mit einer dünnen, schwarzen Haut, die sich nach dem Wegnehmen von Neuem bildet. Tränkt man Baumwolle oder Leinen mit diesem Saft und setzt das Zeug dann der Luft aus, so färbt es sich schwarz, und zwar mit einer reinen und sehr unvergänglichen oder ächten, schwarzen Farbe, die weder durch Chlor gebleicht, noch von kaustischen Alkalien angegriffen wird. Von oxydirenden Substanzen, wie z. B. Salpetersäure und Chlorwasser, wird der schwarze Stoff ausgefällt und befestigt sich dann nicht mehr auf das Zeug, gerade so, wie es beim Indigo der Fall ist. Aus der getrockneten Pflanze lässt er sich nicht mehr ausziehen. Durch ein lange fortgesetztes Kochen bekommt man wohl ein Decoct, welches von dem schwarzwerdenden Stoff enthält, allein seine Menge ist nur sehr gering. Dieser Gegenstand verdient eine nähere Untersuchung, vorzüglich hinsichtlich der Vergleichung mit dem Indigo.

*Ruta graveolens.* Nach Mähl's Analyse enthält die Raute $\frac{1}{400}$ ihres Gewichts *flüchtiges Oel*, *Blattgrün*, *Pflanzeneiweiss*, eine *stickstoffhaltige*, durch Galläpfelinfusion fällbare *Materie*, *Extractivstoff*, ein schwarzgraues *Gummi*, *Stärke* oder Inulin, *freie Aepfelsäure* und *Pflanzenfaser*. Das flüchtige Oel, welches den Geruch und Geschmack der Raute besitzt, ist grüngelb oder braungelb, erstarrt in der Kälte und schiesst dabei in regelmässigen Krystallen an. Es scheint im Wasser sehr leicht auflöslich zu sein.

*Saccharum officinarum.* Der ausgepresste Saft des Zuckerrohrs verhält sich, nach Proust, in so fern wie die Säfte grüner Pflanzen im Allgemeinen, dass er in der Ruhe Satzmehl aus Blattgrün und Pflanzeneiweiss absetzt, und dass er beim Kochen gerinnt und Pflanzeneiweiss absetzt. Zur Syrupsconsistenz abgedampft, zieht Alkohol Syrup und

Zucker, Extractivstoff und etwas freie Aepfelsäure aus, und hinterlässt Gummi und schwefelsauren Kalk unaufgelöst. Ausserdem enthält er in geringer Menge ein flüchtiges Oel, welches dem daraus bereiteten Rum den characteristischen Geruch ertheilt. Das Zuckerrohr liefert sein halbes Gewicht Saft und ungefähr 12 bis 13 Procent Rohzucker.

*Sphaerococcus crispus*, auch *Lichen carageen*, irländisches Moos und Perlmoos genannt. Diese Alge ist von Herberger analysirt worden, welcher darin fand:

| | |
|---|---|
| In Wasser lösliche gallertartige Substanz | 79,1 |
| Schleim | 9,5 |
| Harz | 0,7 |
| Chlornatrium | 1,3 |
| Chlormagnesium | 0,7 |
| Unlösliches Skelett | 8,7 |
| | 100,0 |

Beim Verbrennen des Skeletts blieb eine Asche zurück, welche schwefelsaures Kali, schwefelsaure Kalkerde und phosphorsaure Kalkerde enthielt. Neuerlich soll man darin auch Jod gefunden haben.

Der wesentlichste und zugleich reichlichste Bestandtheil ist die gelatinöse Substanz, welche in Betreff ihrer Natur der Moosstärke am meisten ähnlich zu sein scheint. Wird die Alge mit Wasser gekocht und das Decoct heiss filtrirt, so erstarrt es beim Erkalten zu einer Gelée. Wird die Alge mit einer zureichenden Menge kalten Wassers behandelt, so schwillt sie darin auf und derselbe Bestandtheil wird daraus ausgezogen. Wird das zurückgebliebene Skelett darauf mit Wasser gekocht, so wird davon noch mehr ausgezogen und das Skelett sondert zugleich gelatinöse Klumpen ab, die das ausmachen, was in dem Resultat der Analyse unter dem Namen Schleim aufgenommen worden ist.

Das in kaltem Wasser Aufgelöste ist gelblich; wird die Flüssigkeit aber mit Thierkohle behandelt, und dann nach dem Einkochen mit Alkohol vermischt, so scheidet sich die gallertartige Substanz in beinahe farblosen durchscheinenden Klumpen ab, die beim Trocknen jedoch bräunlich werden, ihre Durchsichtigkeit aber behalten. Die trockene Masse bildet eine elastische Haut, welche sich vom Glase leicht

ablöst und aufrollt. Die Farbe gehört ihr nicht wesentlich an, und kann durch Behandlung mit Blutlaugenkohle grossentheils weggenommen werden. Diese Substanz ist geruch- und geschmacklos, liefert bei der trocknen Destillation zwar saure Producte, mischt man sie aber vor der Destillation mit Kali, so sind jene ammoniakalisch. In kaltem Wasser schwillt sie auf, und löst sich zum Theil darin auf. In kochendem Wasser löst sie sich in allen Verhältnissen, und die Lösung erstarrt beim Erkalten zu einer klaren Gelée. Auch wenn die Flüssigkeit nicht mehr als 1 Proc. davon aufgelöst enthält, so erstarrt sie noch nach einiger Zeit. Von Alkohol wird sie undurchsichtig, aber nicht aufgelöst. In Aether schwillt sie auf, wird aber nicht aufgelöst. Chlorwasser und Säuren lösen sie auf, aber so verändert, dass sie hierauf nicht durch Alkohol gefällt wird, wenn die Lösung nicht sehr concentrirt ist. Chlorwasserstoffsäure macht hiervon jedoch eine Ausnahme, indem sie dieselbe nicht zu verändern scheint. Die Lösung dieser Substanz wird durch Bleiessig in gelatinösen Klumpen gefällt, und gibt mit Eisenchlorid einen hellgelben Niederschlag. Salpetersaures Quecksilberoxydul färbt die Lösung nach einiger Zeit mit einem Stich ins Rosenrothe. Seine Auflösung wird nicht gefällt durch salpetersaures Silberoxyd, schwefelsaures Kupferoxyd, neutrales essigsaures Bleioxyd, Quecksilberchlorid, Jod und Galläpfelinfusion. Ein besonderer Name ist dieser Substanz nicht gegeben worden; man könnte sie nach dem Irländischen Namen der Alge *Caragin* nennen.

Der sogenannte Schleim ist schmutzig weiss, durchscheinend, geruch- und geschmacklos, schwerer als Wasser, wird beim Trocknen graubraun, brüchig und leicht zu zerbröckeln, liefert bei der trocknen Destillation ammoniakalische Producte, schwillt in Wasser wieder auf ohne sich zu lösen, und ist unlöslich in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen. Er wird weder von verdünnten Säuren noch Alkalien aufgelöst.

Das Skelett ist ein aus feinen Faser gebildetes farbloses oder weisses häutiges Gewebe, welches in Wasser und Alkohol unlöslich ist, von Alkalien und Säuren allmälig aufgelöst wird. Seine Lösung in Essigsäure wird nicht durch Bleizucker und Galläpfelinfusion gefällt.

Das Harz besteht aus zweien, wovon das eine von Aether gelöst wird, das andere nicht. Beide sind elektronegativ.

Diese Alge dient in Irland und auf den westlichen Küsten von England als Nahrungsmittel. Sie ist als Heilmittel der Cholera empfohlen worden, und hat von dieser Seite Aufmerksamkeit in der Pharmacie erregt.

*Teucrium Scordium.* Diese Pflanze enthält eine medicinisch-wirksame, bittere Substanz, die nach Winkler auf folgende Weise daraus abgeschieden werden kann: die Pflanze wird mit Alkohol ausgezogen, die Lösung mit ⅛ Wasser vermischt, der Alkohol abdestillirt, das abgesetzte Blattgrün abfiltrirt, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit neutralem essigsauren Bleioxyd gefällt, filtrirt, die durchgelaufene Flüssigkeit zur Fällung des Bleioxyds mit etwas Schwefelsäure versetzt, die überschüssige Säure durch kohlensaure Kalkerde weggenommen (statt dessen vielleicht noch besser das Bleioxyd, ohne Anwendung von Schwefelsäure, sogleich mit kohlensaurer Kalkerde ausgefällt), darauf die filtrirte Lösung im Wasserbade zur Trockne verdunstet, und mit alkoholfreiem warmen Aether behandelt, welcher den bitteren Stoff auflöst, und ihn nach dem Verdunsten zurücklässt. Er wird mit kaltem Wasser gut ausgewaschen. Er bildet nun eine honiggelbe, fast durchsichtige Masse, die sich nach völligem Trocknen zu einem weissen Pulver zerreiben lässt. Er ist nicht krystallisirbar, hat einen angenehmen aromatischen, stark bitteren Geschmack, schmilzt in der Wärme zu einem blassgelben, öligen Liquidum und zersetzt sich bei höherer Temperatur. In kaltem Wasser ist er unlöslich, kochendes Wasser bekommt davon einen stark bitteren Geschmack; kalter Alkohol von 82 Procent löst ihn leicht auf; kalter Aether weniger leicht als Alkohol. Von sehr verdünnten Säuren wird er nicht aufgelöst. Salpetersäure löst ihn leicht auf und concentrirte Schwefelsäure färbt ihn rothbraun. Von kaustischem Alkali wird er mit gelber Farbe aufgelöst, die bald in Braun übergeht.

*Variolaria amara.* In dieser Flechte, die einen ausserordentlich bitteren Geschmack besitzt, hat Alms eine krystallisirende Substanz, die das bittere Princip derselben ausmacht, gefunden und dieselbe *Picrolichenin* genannt. Man

erhält es, wenn die Flechte mit rectificirtem Spiritus (die Stärke ist nicht angegeben) ausgekocht, die Lösung bis zu ³/₄ abdestillirt und der Rückstand freiwillig verdunsten gelassen wird. Nach Verlauf einiger Wochen ist das Picrolichenin krystallisirt. Aus der dicken Mutterlauge scheidet man die Krystalle am besten, wenn sie mit einer schwachen Pottaschenlauge angerührt und dann von den Krystallen abgegossen wird, die man in Alkohol auflöst und umkrystallisirt. Es krystallisirt in durchsichtigen, farblosen, in der Luft unveränderlichen, stumpfen, vierseitigen Doppelpyramiden mit rhombischer Basis, hat keinen Geruch und einen äusserst bitteren Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 1,176. Es schmilzt einige Grade über $+ 100^0$ und erstarrt wieder unverändert; es gibt bei der trockenen Destillation die gewöhnlichen Zersetzungsproducte, ohne Spur von Ammoniak. In kaltem Wasser ist es unlöslich, und wird auch von heissem nur in geringer Menge aufgenommen, ohne dass es sich nachher beim Erkalten trübt. Von Alkohol wird es gelöst und daraus durch Wasser in voluminösen Flocken gefällt. Auch von Aether, so wie von flüchtigen und fetten Oelen wird es gelöst. Es wird ferner von concentrirter Schwefelsäure und von Essigsäure aufgelöst und daraus durch Wasser gefällt. Salpetersäure, Chlorwasserstoffsäure und Phosphorsäure wirken nicht darauf. Von kaustischem Kali wird es sogleich mit schöner, weinrother Farbe, die jedoch bald in Braun übergeht, aufgelöst. Die Verbindung ist nach dem Trocknen leicht löslich in Wasser und Alkohol. Das Picrolichenin ist darin ganz zerstört und Säuren scheiden daraus eine rothbraune Substanz ab, die noch etwas Bitteres im Geschmack hat. Wird das Picrolichenin in einer verschlossenen Flasche mit kaustischem Ammoniak übergossen, so wird es zähe, gleich wie ein geschmolzenes Harz, löst sich darauf anfangs ohne Farbe, worauf die Lösung röthlich und zuletzt gelb wird. Nach einer Weile trübt sich die gelb gewordene Flüssigkeit und setzt gelbe, durchscheinende, glänzende Krystalle ab, die nach dem Herausnehmen und Trocknen ein verwittertes Ansehen bekommen. Diese Krystalle enthalten Ammoniak, schmecken aber nicht mehr nach Picrolichenin. Beim Erhitzen geben sie das Ammoniak aus und schmelzen bei $+ 40^0$ zu einem tief kirschrothen Kuchen,

der stark klebt, in Wasser unlöslich ist, mit rother Farbe sich aber auflöst in Alkohol, Ammoniak und kaustischem Kali, worin sich die gelben Krystalle auch vor dem Schmelzen auflösen. Wird das Picrolichenin in einem offenen Gefäss unter Beihülfe von Wärme aufgelöst, so bildet sich die rothe harzartige Masse sogleich, die dann nach dem Verdunsten des Ammoniaks zurückbleibt. Sie wird auch erhalten, wenn Picrolichenin und kaustisches Ammoniak unter einer Glocke neben einander gestellt werden, indem das Picrolichenin die Ammoniakdämpfe einsaugt. Die Lösung der rothen Substanz in Alkali schäumt sehr stark. Man sieht deutlich ein, dass diese Erscheinungen von derselben Art sind, wie die, welche ich in Betreff des Orcins und des Erythrins bei den Flechtenfarben, pag. 149 angeführt habe. Aber ich habe diese Substanz aus dem Grunde dort nicht angeführt, weil die beschriebene rothe Masse nicht von der Art ist, dass sie als Farbstoff gebraucht werden könnte.

*Variolaria dealbata (Lichen dealbatus).* Diese Flechte, welche zur Bereitung der Orseille dient, ist von Robiquet analysirt worden. Ausser dem Orcin, dessen Eigenschaften bereits beschrieben worden sind, hat dieser Chemiker noch drei besondere Substanzen darin gefunden, welche erwähnt zu werden verdienen: 1) Ein krystallinisches Fett, welches erhalten wird, wenn man die wohl getrocknete Flechte mit Alkohol kocht, die Lösung kochend abfiltrirt und erkalten lässt. Das Fett setzt sich während dem Erkalten aus der Flüssigkeit ab, und durch nachheriges Verdunsten erhält man daraus noch eine neue Portion. Löst man es in Alkohol und lässt es nochmals krystallisiren, so erhält man es in vollkommen weissen Flocken, die ein Haufwerk von kleinen Krystallen sind. Dieses Fett ist nicht schmelzbar; erhitzt man es in einem Destillirgefäss, so verflüchtigt sich davon eine Portion in glänzenden Blättchen, darauf geht ein Brandöl über, welches den Geruch von verbranntem Fett verbreitet und das Sublimirte auflöst. In der Retorte bleibt Kohle zurück. — Dieses Fett ist sehr wenig löslich in Aether. In Schwefelsäure löst es sich mit dunkelbrauner Farbe, und so auch in Alkalien, denen es einen grünliche Färbung ertheilt. 2) Variolarin. Diesen Namen hat Robiquet einer Substanz gegeben, die ebenfalls ein Fett zu sein scheint.

Um es zu erhalten, verdunstet man die Mutterlauge von dem vorhergehenden Fette zur Trockne, behandelt den Rückstand anfänglich mit Wasser, dann mit Aether, verdunstet die ätherische Lösung, bis 5/6 vom Aether fortgegangen sind, und überlässt den Rückstand der freiwilligen Verdunstung. Das Variolarin krystallisirt dabei in Nadeln aus. Die zuletzt krystallisirende Portion ist mit einer kleinen Menge Chlorophyll bedeckt, wovon man sie durch Waschen mit ein wenig kaltem Alkohol befreit. Darauf löst man das Variolarin in kochendem Alkohol wieder auf und lässt es krystallisiren. Es ist sehr schmelzbar und bildet dann ein durchsichtiges Liquidum, welches beim Erkalten zu einer, aus krystallinischen Blättchen bestehenden Masse erstarrt. Bei der trocknen Destillation liefert es anfangs ein flüchtiges, stark riechendes Oel und dann ein krystallinisches Sublimat. In der Retorte bleiben dabei nur Spuren von Kohle zurück. Das Variolarin ist unlöslich in Wasser, in Alkohol und Aether aber leichtlöslich. 3) Ein stickstoffhaltiger Körper, welcher bei der Ausziehung des Variolarins mit Aether zurückbleibt. Er ist klebend, rothbraun, in Alkohol löslich. Beim Erhitzen bläht er sich auf, verbreitet einen Tabacksgeruch und lässt viel Kohle zurück. Säuren und Alkalien, selbst concentrirte, lösen ihn nicht. Ausserdem enthält das Lichen dealbatus Extractivstoff, Gummi und oxalsaure Kalkerde.

## Blätter.

*Aconitum Napellus, Cammarum, neomontanum, tauricum.* Die Blätter vom Sturm- oder Eisenhut sind von Bucholz untersucht worden. In den frischen Blättern fand er 83,75 Procent Wasser. Nach dem Auspressen und Ausziehen des Rückstandes mit Wasser blieben 15 Procent Pflanzenfaser zurück. Beim Erhitzen setzte der Saft grünes Satzmehl, in coagulirtes Pflanzeneiweiss eingemengt, ab, woraus Alkohol ein grünes, weiches Harz auszog, das nach langem Aussetzen an die Sonne nicht erhärtete, und aus dessen gesättigter Auflösung in kochendem Alkohol sich etwas Wachs niederschlug; sein Gewicht betrug 5,0. Nach der Behandlung mit Alkohol blieben 2,22 Pflanzeneiweiss zurück. Aus dem eingekochten Safte zog Alkohol ein braunes

Extract von einem bitteren, säuerlichen, salzartigen und scharfen Geschmack aus, welches in der Luft zerfloss und, ausser Extractivstoff, freie Essigsäure und Aepfelsäure, essigsaures Kali, Chlorkalium und Chlorcalcium enthielt, die zusammen 2,81 betrugen. Aus dem in Alkohol unlöslichen Theil nahm Wasser 3,75 Gummi auf, und liess 1,0 äpfelsauren und citronensauren Kalk, letzteren in der geringeren Menge, ungelöst zurück. Der Sturmhut ist bekanntlich eine sehr giftige Pflanze, und verdankt seine Giftigkeit einer vegetabilischen Salzbase, dem Aconitin (s. Bd. VI. pag. 343), welches zur Zeit der Analyse von Bucholz noch nicht entdeckt war. Während seiner Arbeiten bei dieser Analyse wurde er von Kopfweh, Schwindel und Schmerzen im Rückgrate befallen; man könnte daraus schliessen, die Pflanze enthalte auch einen flüchtigen giftigen Stoff. Peschier hat angegeben, dass der Sturmhut auch eine besondere Säure enthalte, welcher er den Namen *Aconitsäure* gegeben hat. Nach Bennerscheidt lässt der bis zur Honigconsistenz verdunstete Saft des Sturmhuts eine Menge irregulärer octaëdrischer Krystalle fallen, welche in Wasser wenig löslich sind, und die er als aconitsaure Kalkerde betrachtet. Nach dem, was ich von diesem Kalksalze und seiner Säure gesehen habe, scheint sie mir eine eigenthümliche Säure zu sein.

*Arbutus Uva ursi.* Die Blätter der Bärentraube gehören zu den an Gerbsäure reicheren Pflanzensubstanzen, und sind ein Schatz in unseren Nadelholzwäldern, der viel zu wenig benutzt wird. Sie können beim Gerben und Färben mehrere sehr kostbare gerbsäurehaltige Pflanzen ersetzen, und würden, wenn ihre technische Anwendung allgemeiner bekannt wäre, eine bedeutende Ausfuhrwaare von Schweden werden. Die darin enthaltene Gerbsäure gehört zu denen, welche die Eisensalze schwarz färben. Ihre Menge beträgt ungefähr ⅓. Die Blätter der Bärentraube enthalten ausserdem, nach Arosenius: Blattgrün, ein weiches, in Aether lösliches Harz, ein braunes, hartes Harz, Extractivstoff, Zukker, Gummi, und die mit Wasser und Alkohol ausgezogene Pflanzenfaser wird von Alkali braun, welches daraus Gallertsäure und Absatzmaterie auszieht.

Nach einer Analyse von **Meissner** enthalten die Blätter der Bärentraube:

| | |
|---|---|
| Galläpfelsäure | 1,200 |
| Gerbsäure | 36,400 |
| Harz | 4,400 |
| Extractivstoff mit saurer äpfelsaurer Kalkerde und Spuren von Chlornatrium | 3,312 |
| Extractabsatz mit citronensaurer Kalkerde | 0,862 |
| Gummi | 15,700 |
| Extractivstoff, beide mit Hülfe von kaustischem Kali ausgezogen (das erste enthält wahrscheinlich Pectinsäure, und der zweite Gerbsäureabsatz) | 17,600 |
| Holzfaser | 9,600 |
| Wasser | 6,000 |

*Atropa Belladonna.* Die Blätter der Belladonna sind von **Vauquelin**, und später von **Brandes** analysirt worden. Der letztere fand darin:

| | |
|---|---|
| Wachs | 0,7 |
| Harziges Blattgrün | 5,84 |
| Eine in Alkohol lösliche, stickstoffhaltige Substanz (Pseudotoxin Br.), gemengt mit einigen Salzen | 16,05 |
| Stickstoffhaltige, in Alkohol unlösliche Materie (Phyteumacolla Br.) | 6,90 |
| Gummi | 8,33 |
| Stärke | 1,25 |
| Pflanzeneiweiss, aus der Infusion coagulirt | 4,7 |
| Desgl. aus dem nach dem Kochen mit Wasser unlöslichen Theile durch kaustisches Kali ausgezogen | 6,00 |
| Unlösliche Pflanzenfaser | 13,70 |
| Saures äpfelsaures Atropin | 1,51 |
| Salze, bestehend aus schwefelsauren, salpetersauren, phosphorsauren, essigsauren, oxalsauren und Chlorüren, mit Kali, Ammoniak, Kalkerde und Talkerde, zusammen | 7,47 |
| Wasser | 25,8 |
| (Verlust) | 2,05 |

In der Asche fand er Kupferoxyd.

Bei den Pflanzenbasen, Bd. VI. pag. 346 habe ich bereits das Atropin abgehandelt, welches in der Belladonna enthalten ist. Zu den eben angeführten Bestandtheilen der-

selben muss ferner noch Asparagin gezählt werden, welches Schmidt aus einem jahralten Extract der Belladonna auskrystallisirt gefunden hat.

*Betula alba.* Die jungen Birkenblätter sind von Grassmann analysirt worden. Derselbe fand in den frischen Blättern:

| | |
|---|---|
| Flüchtiges Oel mit Wachs | 0,3 |
| In Wasser löslich: | |
| Gelbes bitteres Extract, freie Säure, Gummi und Eiweiss | 11,4 |
| In Wasser unlöslich: | |
| Harz, Blattgrün, Wachs und Pflanzenfaser | 33,8 |
| Wasser | 54,5 |
| | 100,0 |

Das flüchtige Oel ist wasserklar, wird aber mit der Zeit gelb. Es besitzt einen, dem frisch ausgebrochenen Laube eigenthümlichen balsamischen Geruch. Sein Geschmack ist anfänglich milde und süsslich, wird hierauf aber brennend und gewürzhaft. Unter + 10° wird es allmälig dickflüssiger, bei 0° hat es die Consistenz von Ricinusöl, bei — 6° ist es trübe und kaum flüssig, und bei — 10° erstarrt es, jedoch ohne Zeichen von Krystallisation. Es enthält ein Stearopten, welches mit kochendem Wasser aufgelöst werden kann, und daraus beim Erkalten anschiesst. Das Oel löst sich in Alkohol und Aether, ist die Lösung aber in der Wärme gesättigt, so setzt sich beim Erkalten eine Portion daraus wieder ab.

Das Wasserextract beträgt 12 Procent vom Gewicht des trocknen Laubes. Es ist klar rothbraun und löst sich beinahe ohne Trübung wieder in Wasser. Es enthält ein in Alkohol lösliches bitteres Extract, ein anderes, welches braun und nicht löslich in Alkohol ist, und Gummi.

Das Alkoholextract, aus den mit Wasser ausgekochten Blättern, enthält ein festes Fett, welches sich aus der warmen Alkohollösung beim Erkalten grösstentheils absetzt. Wird die Flüssigkeit von dem Abgesetzten abfiltrirt und verdunstet, so erhält man ein seidenglänzendes, malachitgrünes Extract, welches erhärtet, und wie das frische Laub schmeckt und riecht. Von Aether wird es mit dunkel-

grüner Farbe aufgelöst, wobei ein wenig braunes Harz zurückbleibt.

Das **Skelett der Blätter** ist nach Einwirkung des Alkohols ganz farblos.

*Buxus sempervirens.* Die Blätter dieses Strauchs sind von **Bley** analysirt worden. In 1000 Theilen frischer Blätter mit ihren Stengeln fand er:

| | |
|---|---|
| Stearopten | 0,25 |
| Essigsäure (?) | 0,75 |
| Pflanzeneiweiss (coagulirtes) | 42,00 |
| Gummi mit Gyps und Chlorcalcium (?) | 62,00 |
| Extractivstoff, nicht löslich in Alkohol | 162,00 |
| Blattgrün | 6,00 |
| Buxin | 1,00 |
| Schleim, mit Kali ausgezogen und beim Erkalten daraus abgesetzt | 79,00 |
| Coagulirtes, mit Kali ausgezogenes Eiweiss | 40,00 |
| Pflanzenfaser | 300,00 |
| Wasser | 146,70 |
| | 839,70 |

Das Buxin ist bereits Bd. VI. pag. 370 beschrieben worden.

*Cassia Senna.* Die Sennesblätter sind von **Lassaigne** und **Feneulle** analysirt worden. Sie enthalten eine geringe Menge eines flüchtigen Oels, das man durch Destillation mit Wasser erhält, und welches den widerlichen Geruch der Senna-Infusion hat. Aus einer mit kaltem Wasser gemachten Infusion der Sennesblätter gerinnt beim Kochen Pflanzeneiweiss. Wird ein Decoct von Sennesblättern mit Bleizucker gefällt und der Niedershchlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so lösen sich Aepfelsäure und äpfelsaurer Kalk im Wasser auf und lassen sich durch Alkohol abscheiden. Aus dem dabei gebildeten Schwefelblei zieht Alkohol im Kochen einen eigenen Farbstoff aus, der nach Abdampfung des Alkohols mit braungelber Farbe zurückbleibt. Er ist mit gelber Farbe in Wasser löslich und wird vom Bleizucker und vom Bleiessig gefällt. Dieser Farbstoff gibt bei der Destillation Ammoniak, wird von Salpetersäure schön roth und ertheilt, mit kohlensaurem Natron vermischt, der mit Alaun gebeitzten Seide eine schöne gelbe Farbe, und Leinen

und Baumwolle eine Ockerfarbe. — Das mit Bleizucker gefällte Decoct hinterlässt, nach Abscheidung des überschüssig zugesetzten Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff und Abdampfung zum Extract, bei Behandlung des letzteren mit Alkohol, eine gummiartige, braune Substanz ungelöst. Die Auflösung in Alkohol enthält, ausser einem eigenen Extractivstoff, essigsaures Kali, dessen Kaligehalt durch Schwefelsäure niedergeschlagen wird; die filtrirte Flüssigkeit wird, um die überschüssige Schwefelsäure wegzunehmen, mit kohlensaurem Bleioxyd behandelt, das aufgelöste Blei wird durch Schwefelwasserstoff weggeschafft, und die Flüssigkeit zum Extract abgedampft. Das Zurückbleibende ist der wirksame Bestandtheil der Sennesblätter, das *Sennesbitter*, von den genannten Chemikern *Cathartine* genannt. Es hat eine dunkel rothgelbe Farbe, ist nicht krystallisirbar, hat einen eigenen Geruch, schmeckt bitter und ekelhaft, wird in der Luft feucht, ist in Wasser und Alkohol in allen Verhältnissen löslich, aber unlöslich in Aether. Bei der Destillation gibt es kein Ammoniak. Von Chlor wird es gebleicht und zerstört, von Jod nicht verändert. Alkalien färben es dunkler, von schwefelsaurer Thonerde wird es braun, von Brechweinstein und von Bleizucker wird es nicht gefällt, dagegen aber von Bleiessig, der einen hellgelben Niederschlag bewirkt. Mit derselben Farbe wird es auch von Galläpfelinfusion gefällt. Es enthält keine vegetabilische Salzbase, und verbindet sich nicht mit Säuren. — Im Uebrigen enthalten die Sennesblätter Blattgrün und ein eignes fettes Oel, ausziehbar durch wasserfreien Alkohol oder Aether, weinsauren Kalk und einige mineralsaure Salze. Die *Folliculi sennae* enthalten, nach Feneulle dieselben Bestandtheile wie die Blätter, aber mehr Pflanzenfaser.

Peschier und Jacquemin wollen das Cathartin auch in einigen anderen Pflanzen gefunden haben. z. B. in *Cytisus alpinus*, *Anagyris foetida* und *Coronilla varia*. Diese Pflanzen enthalten Substanzen, welche mit dem Cathartin viel Aehnlichkeit zu haben scheinen; aber es war schwierig, die völlige Identität damit zu beweisen, weil diese Substanzen unkrystallisirbar sind, und nur eine kleine Anzahl von Verbindungen eingehen, wovon keine einzige characteristische Eigenschaften besitzt. — Uebrigens bezeichnet man

mit dem Namen *Cytisin* eine bittere Substanz, die in *Cytisus alpinus* und *Cytisus alburnum* enthalten ist.

*Centaurea benedicta.* Das Cardobenedictenkraut ist von Morin analysirt worden. Aus den trocknen Blättern zieht Alkohol ein mit *fettem Oel* gemengtes *grünes Harz*, *braunes Harz*, einen eigenen *bitteren Stoff*, auf dem die Wirksamkeit der Pflanze beruht, *Extractivstoff*, *Zucker* und *Salpeter*. Mit Aether behandelt, liefert das Alkohol-Extract grünes Harz, fettes Oel und bitteren Stoff. Wird das vom Aether nicht Aufgelöste mit Wasser behandelt, so lässt es braunes Harz zurück. Aus der Auflösung in Wasser fällt Bleizucker äpfelsaures und phosphorsaures Bleioxyd, welche Säuren sich in der Auflösung in freiem Zustande befinden. Hierauf fällt Bleiessig Extractivstoff und Extractabsatz. Wird die mit den Bleisalzen gefällte Auflösung durch Schwefelwasserstoff vom Bleioxyd befreit und abgedampft, so erstarrt sie zuletzt zu einer krystallisirten Masse; Alkohol von 0,81 lässt die Krystalle, welche Salpeter sind, ungelöst; in der Auflösung sind Zucker und der bittere Stoff enthalten. Man dampft dieselbe zur Syrupsconsistenz ab und behandelt die Masse mit einem Gemische von Alkohol und Aether. Nach mehrmaligem Schütteln scheidet sich die Flüssigkeit in zwei; die obere ist die Auflösung des bitteren Stoffs in Aether, und die untere eine Auflösung des syrupartigen Zuckers in Alkohol, der sich jedoch auf diese Weise nicht vollständig von dem bitteren Stoff trennen lässt. — Den bitteren Stoff des Cardobenedictenkrauts erhält man durch Abdestilliren des Aethers, so wie auch aus dem Rückstand der ersten Aetherauflösung durch Auskochen des Harzes und Oeles mit Wasser. In seinem festen Zustande bildet er eine gelbbraune Masse, die an dünnen Kanten oder in Auflösung citronengelb ist. Er hat einen bitteren, anhaltenden Geschmack; gibt bei der Destillation kein Ammoniak. In Wasser ist er schwerlöslich; eine kochendheiss gesättigte Auflösung trübt sich beim Erkalten. Am besten wird er von Aether und Alkohol aufgelöst. Fette Oele lösen ihn nicht auf. Seine Auflösung in Wasser wird nicht von neutralem salpetersauren Silber, von Quecksilberchlorid oder Bleizucker gefällt; in reinem Zustand aber von Bleiessig, der jedoch nicht bedeutend darauf wirkt, so lange noch Zucker da ist. Alkalien scheinen

keine andere Wirkung darauf zu haben, als dass sie ihn etwas dunkler färben. Salpetersäure verwandelt ihn in Oxalsäure. Das vom Aether aufgelöste grüne Fett, aus dem Wasser den bitteren Stoff ausgezogen hat, erhält sich beständig weicher als Butter. Es ist ein Gemenge von Blattgrün mit fettem Oel. Zum Beweis der Gegenwart des letzteren schied Morin aus der saponificirten Masse Margarinsäure ab. Das in Aether unlösliche braune Harz hat alle Charactere von Harz, mit dem Unterschiede, dass es beim Aufkochen erweicht, ohne völlig zu schmelzen. Aus dem mit Alkohol extrahirten Kraut zieht Wasser Gummi, etwas Pflanzeneiweiss und einige Salze aus, und es bleibt ein Faserstoff zurück, der beim Kochen mit kaustischem Kali in einem silbernen Gefäss das Silber schwärzt. Diese Schwefelentwickelung rührt wahrscheinlich von coagulirtem Pflanzeneiweiss her, das vom Kali aufgelöst und zersetzt wird.

*Datura Stramonium.* Die frischen Blätter des Stechapfels enthalten, nach der Analyse von Promnitz:

| | |
|---|---|
| Grünes Satzmehl | 0,64 |
| Pflanzeneiweiss | 0,15 |
| Harz | 0,12 |
| In Alkohol und Wasser löslichen Extractivstoff | 0,60 |
| Gummi | 0,58 |
| Schwerlösliche Erdsalze | 0,23 |
| Pflanzenfaser | 5,15 |
| Wasser | 91,25 |
| (Verlust) | 1,28 |

Peschier glaubt in den Blättern des Stechapfels eine eigene krystallisirbare Säure gefunden zu haben. Die darin enthaltene Salzbase, das Daturin, ist bereits Bd. VI. p. 344 beschrieben worden.

*Digitalis purpurea.* Die Blätter vom rothen Fingerhut enthalten nach Rein und Haase:

| | |
|---|---|
| Weiches Harz, ähnlich einem Gemenge von Harz und fettem Oel | 5,5 |
| Extractivstoff | 15,0 |
| Gummi mit einem pflanzensauren Kalisalz | 15,0 |
| Saures oxalsaures Kali | 2,0 |
| Pflanzenfaser | 52,0 |
| Wasser 5,5 (Verlust | 5,0) |

Nach

Nach Haase beruht die Wirksamkeit der Digitalis auf dem weichen Harz, da sich die wirksamen Theile der Pflanze vorzüglich in der Tinctur davon finden. Hiermit stimmt auch die in Stockholm gemachte Erfahrung überein, dass das Satzmehl aus dem ausgepressten Safte von frischer Digitalis, worin eine grossePortion des Harzes enthalten ist, in einem bedeutenden Grade die Wirksamkeit der Pflanze besitzt.

Nach Le Röyer bilden die frischen Blätter des Purpurfingerhuts, wenn sie in einem verschlossenen Gefäss mit Aether digerirt werden, eine Lösung, die beim Verdunsten in einem Destillationsgefässe ein Extract liefert, woraus mit Wasser ein saures Salz von einer eigenthümlichen Basis ausgezogen werden kann, wobei ein grüner Absatz ungelöst zurückbleibt. Die saure Lösung sättigt man mit Bleioxyd, verdunstet zur Trockne, und behandelt den Rückstand aufs Neue mit Aether. Dabei bleibt das Bleisalz zurück und die Salzbasis wird aufgelöst, welche beim Verdunsten des Aethers als eine braune, salbenartige Masse zurückbleibt, welche einen scharfen Geschmack und schwach alkalische Reactionen besitzt. Löst man sie in Alkohol und verdunstet die Lösung in der Wärme auf einer Glasplatte, so nimmt sie die Gestalt von microscopischen Krystallen an, welche schnell an der Luft zerfliessen. Diesem nach wäre das Digitalin eine in Wasser sehr auflösliche Salzbasis, die sich wesentlich von der vorher beschriebenen Substanz unterscheiden würde. Le Royer versichert, dass die Lösung dieser Materie dieselbe therapeutische Wirkung ausübe, wie die Digitalis.

Nach Planiava kann man eine grössere Menge Digitalin erhalten, wenn man das mit Sorgfalt bereitete Wasserextract mit Aether erschöpft, und aus der Lösung den Aether mit Wasser abdestillirt. In diesem löst sich dann das Digitalin, und ein wenig Chlorophyll bleibt zurück. Dann vermischt man die wässrige Lösung mit fein pulverisirtem Bleioxyd und verdunstet in gelinder Wärme alles bis zur Trockne. Aus diesem Rückstand löst Aether das Digitalin auf, und lässt es beim Verdunsten als eine hellgelbe, extractförmige Masse zurück, die keine Spur von Krystallisation zeigt. Ein Pfund Purpurfingerhut liefert 2 Drachmen Digi-

talin. — Dulong d'Astafort empfiehlt, das Wasserextract in Alkohol zu lösen, die Lösung mit Weinsäure zu mischen, um daraus Kali als Weinstein zu fällen, den Ueberschuss von Weinsäure mit essigsaurem Bleioxyd wieder auszufällen, die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, dann den grössten Theil von Alkohol daraus abzudunsten und den Rückstand mit Essigäther zu behandeln, um hierin das Digitalin aufzulösen. Nach Verdunstung des Aethers bleibt das Digitalin als eine orangefarbene, bittere, in der Kälte harte und brüchige, in der Wärme aber weiche und fadenziehende Masse zurück. Das auf diese Weise erhaltene Digitalin zieht die Feuchtigkeit der Luft an, liefert bei der trockenen Destillation kein Ammoniak, ist sehr löslich in Wasser und Alkohol und wenig löslich in gewöhnlichem Aether. Seine wässrige Lösung wird sowohl durch basisches essigsaures Bleioxyd als auch durch Galläpfelinfusion gefällt.

Durch später angestellte Versuche haben Brault und Poggiale zu zeigen gesucht, dass das, was Le Royer und Planiava als den wirksamen Bestandtheil der Digitalis beschrieben haben, aus nichts Anderem besteht, als aus Krystallen von Kali- und Kalk-Salzen, untermischt mit Chlorophyll, Fett und Harz. Nach einer Untersuchung von Radig enthält die Digitalis:

| | |
|---|---|
| Pikrin (Le Royer's Digitalin) | 0,4 |
| Digitalin | 8,2 |
| Scharfen Extractivstoff (Skaptin) | 14,7 |
| Blattgrün | 6,0 |
| Pflanzeneiweiss | 9,3 |
| Essigsäure (?) | 11,0 |
| Eisenoxyd | 3,7 |
| Kali | 3,2 |
| Pflanzenfaser | 43,6 |
| | 100,1 |

Das Digitalin hier ist dieselbe Substanz, welche unter diesem Namen, Bd. VI. S. 372 angeführt worden ist. Radig zog es auf die Weise aus, dass er das Wasserextract mit Alkohol behandelte, und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überliess, wobei sich eine warzenför-

mige Krystallisation absetzte, zugleich mit Wachs und Blattgrün, die daraus mit Aether ausgezogen wurden. Darauf wurde der Rückstand in wenig Alkohol aufgelöst, die Lösung mit Chlorwasserstoffsäure haltigem Wasser vermischt, mit kohlensaurem Kali im geringen Ueberschuss gefällt, der Niederschlag wieder in Alkohol gelöst, diese Lösung mit Blutlaugenkohle entfärbt und darauf der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei das Digitalin in kleinen, der Form nach nicht bestimmbaren Krystallen anschoss. Es besitzt einen scharfen Geschmack, reagirt alkalisch, verändert sich nicht an der Luft, ist unlöslich in Wasser, bildet aber mit Säuren eine bitter schmeckende Auflösung.

Das Pikrin wurde erhalten durch Schütteln der concentrirten wässrigen Lösung des Wasserextracts mit Aether, so lange dieser daraus noch etwas aufnahm. Dann wurde der Aether mit ein wenig reinen Wassers vermischt und davon abdestillirt. Die gebliebene Lösung in Wasser wurde von Wachs und Blattgrün abfiltrirt. Sie war sauer, die Säure wurde darin mit Bleioxyd gesättigt, zur Trockne verdunstet, und aus dem Rückstande das Pikrin mit Aether ausgezogen, welcher dasselbe bei der Verdunstung als eine gelbbraune, extractartige, hier und da krystallinische Masse hinterliess, die bitter schmeckte, an der Luft feucht wurde, und sich leicht in Wasser, Alkohol und Aether auflöste. Seine Auflösung in Wasser wurde gefällt durch essigsaures Bleioxyd, Quecksilberchlorid und auch durch Cyaneisenkalium, aber nicht durch Alkali. Es ist nicht untersucht worden, ob es durch diese Fällungsmittel in mehrere Bestandtheile zerlegt wird.

Das Skaptin oder der scharfe Extractivstoff ist das, was von dem Wasserextract zurückbleibt, nachdem daraus das Pikrin durch Aether ausgezogen worden ist. Es wird durch Verdunstung der Flüssigkeit erhalten, soll aber nach Radig's Versuchen essigsaures Eisenoxyd enthalten.

*Hyoscyamus niger*. Wir haben bereits Bd. VI. p. 352 die darin vorkommende Pflanzenbase, das *Hyoscyamin*, kennen gelernt. Die Substanzen, von welchen sie in den Blättern dieser Pflanze begleitet wird, sind noch nicht näher bestimmt worden. Man weiss nur, dass sie einen, in Wasser und Alkohol, und einen anderen, nur in Wasser lös-

lichen Extractivstoff, so wie Salze von Kali, Kalkerde und Talkerde mit Aepfelsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure enthalten. Peschier glaubte darin eine eigenthümliche Säure entdeckt zu haben, welche jedoch nicht näher bestimmt worden ist.

*Ilex aquifolium.* Nach Lassaigne enthalten die Blätter dieser Pflanze *wachsartiges Fett*, *Blattgrün*, *gelben Farbstoff*, eine krystallisirende bittere Substanz, die den Namen *Ilicin* erhalten hat, *Gummi*, *Pflanzenfaser* und *Salze* von Kali und Kalkerde mit Aepfelsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, so wie auch Chlorkalium.

Das *Ilicin* ist zuerst von Deschamps beschrieben worden. Es wird erhalten, wenn man das Decoct der Blätter mit Bleiessig fällt, filtrirt, von Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff befreit, im Wasserbade zur Trockne verdunstet, und den Rückstand mit wasserfreiem Alkohol auskocht. Aus dieser Lösung wird der grösste Theil Alkohol abdestillirt, und der Rückstand der freiwilligen Verdunstung überlassen; hierbei setzt sich das Ilicin in braungelben, durchscheinenden Krystallen ab. Es schmeckt bitter, wird feucht an der Luft von einem Rückhalt an essigsaurem Kali, ist leichtlöslich in Wasser und unlöslich in Aether. Es ist als ein wirksames Mittel gegen intermittirende Fieber und Wassersucht angegeben worden.

*Lycopodium complanatum.* Diese Bärlappart enthält, nach der Analyse von John:

| | |
|---|---|
| Harziges Blattgrün | 5,0 |
| Extractivstoff, mit viel essigsaurer Thonerde und anderen Salzen | 25 |
| Salze von Kali und Kalk, Talkerde, Mangan, Eisen u. Kupfer mit einer Pflanzensäure, ungefähr | 6 |
| Unlösliche Pflanzenfaser und Mark | 64 |

Auf diesem ungewöhnlichen Gehalt von einem auflöslichen Thonerdesalz beruht die Anwendung einer Infusion dieses Bärlapps als Beitzmittel.

*Menyanthes trifoliata.* Der Bitterklee ist von Trommsdorff analysirt worden. Er fand, dass 100 Theile frischer Blätter, nach Auspressung des Saftes, 15,6 Th. Pflanzenfaser gaben. Der ausgepresste Saft ist grün und gerinnt beim Kochen, wobei er 0,49 Satzmehl absetzt. Aus diesem ziehen

Alkohol und Aether 0,12 eines schmierigen grünen Harzes aus, und es bleiben 0,37 Pflanzeneiweiss zurück. Nach dem Abdampfen gibt der filtrirte Saft 3,92 honigdickes Extract. Wird dieses Extract zu einem dünnen Syrup in Wasser aufgelöst und Alkohol in kleinen Antheilen zugemischt, so schlägt sich ein Gemenge von einem braunen Gummi und Inulin nieder. Durch Auflösung in Wasser lässt sich das Gummi abscheiden, und durch wiederholtes Niederschlagen mit Alkohol lässt es sich vollständiger von den im letzteren löslichen Stoffen befreien. Das Gewicht des Inulins beträgt nicht ganz ⅕ Procent vom Gewicht der frischen Blätter. Beim Abdampfen der Alkohol-Auflösung bleiben 1,2 Proc. eines braunen Extracts zurück. Dasselbe enthält ein bitteres Extract, eine eigene stickstoffhaltige Materie, essigsaures Kali und freie Aepfelsäure. Durch Digestion mit wasserfreiem Alkohol zieht man das essigsaure Kali aus. Wird das Extract in Wasser aufgelöst und mit Bleizucker vermischt, so fällt dieser Aepfelsäure, aber auch einen nicht unbedeutenden Theil des bitteren Extracts. — Vermischt man, nach Ausziehung des essigsauren Kalis, eine Auflösung des Extracts in Wasser mit Galläpfelinfusion, so schlägt diese einen grossen Theil des Aufgelösten nieder. Der Niederschlag ist gefälltem Leim ganz ähnlich, backt zu einer braunen, zusammenklebenden, elastischen Masse zusammen, die beim Trocknen hart und spröde wird, und weder von kochendem Wasser noch Alkohol aufgelöst wird. Durch Ausfällung dieser Substanz verliert die Auflösung nicht an Bitterkeit, so dass die ausgefällte Substanz etwas Anderes sein muss, als das bittere Extract, das von Galläpfelinfusion nicht gefällt wird. Sie scheint übrigens darin dem Extractivstoff ähnlich zu sein, dass sie beim Abdampfen unlöslichen Absatz bildet und durch Bleizucker fällbar ist. Es glückte Trommsdorff nicht, diese beiden Stoffe zu isoliren, so dass sie für sich hätten untersucht werden können. — Die hier angegebenen Quantitaten der gefundenen Bestandtheile sind in so fern unter dem wirklichen Verhältniss, als Trommsdorff fand, dass sich aus der ausgepressten Masse noch viel von diesen Stoffen durch Behandlung mit Wasser und Alkohol ausziehen liess.

*Nicotiana tabacum.* Die Tabacksblätter enthalten nach

der Analyse von Vauquelin; ein braunes, *scharfes Oel*, eine röthliche, *stickstoffhaltige*, in Alkohol und Wasser lösliche *Substanz*, die von essigsaurem Bleioxyd gefällt wird; *grünes Satzmehl*, *Pflanzeneiweiss*, *Aepfelsäure*, *Essigsäure*, *Salmiak*, *Salpeter*, *Chlorkalium*, *äpfelsauren*, *oxalsauren* und *phosphorsauren Kalk*, und in der Asche Kieselerde und Thonerde. Was den flüchtigen narcotischen Bestandtheil der Tabacksblätter betrifft, so verweise ich auf das Nicotin, Bd. VI. pag. 354.

Zufolge einer neueren, von Posselt und Reimann angestellten Analyse enthalten 10,000 Th. Tabacksblätter:

| | |
|---|---|
| Nicotin | 6,0 |
| Nicotianin (Bd. VI. pag. 656) | 1,0 |
| Schwach bitteren Extractivstoff | 287,0 |
| Gummi mit etwas äpfelsaurer Kalkerde | 174,0 |
| Grünes Harz | 26,7 |
| Pflanzeneiweiss | 26,0 |
| Eine kleberartige Substanz | 104,8 |
| Aepfelsäure | 51,0 |
| Aepfelsaures Ammoniak | 12,0 |
| Schwefelsaures Kali | 4,8 |
| Chlorkalium | 6,3 |
| Kali, mit Aepfelsäure und Salpetersäure verbunden | 9,5 |
| Phosphorsaure Kalkerde | 16,6 |
| Aepfelsaure Kalkerde | 24,2 |
| Kieselerde | 8,8 |
| Holzfaser | 496,9 |
| Stärke | Spuren |
| Wasser | 8828,0 |

*Olea europaea*. Landerer hat angegeben, dass, wenn die Blätter des Olivenbaums mit saurem Wasser ausgezogen werden, und der Auszug durch Verdunstung concentrirt und dann mit Ammoniak vermischt wird, man einen gelbgrünen Niederschlag erhalte, der gewaschen, wieder in Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit Blutlaugenkohle behandelt, nun farblos durch Alkali ausgefällt werden kann. Wird er darauf in starkem Alhohol aufgelöst, so krystallisirt das Aufgelöste beim Verdunsten in farbenlosen Krystallen aus. Diese Krystalle besitzen einen bitteren Geschmack, sind aber in

Wasser unlöslich. Von verdünnten Säuren werden sie aufgelöst, aber man erhält damit keine krystallisirende Verbindungen.

*Quercus infectoria.* Die Galläpfel sind Auswüchse, die sich auf den Blättern dieser Eichenart durch den Stich eines Insects, Cynips Quercus folii, bilden, welches sein Ei darauf legt, um das nachher der Gallapfel auswächst. — Die Galläpfel sind von Humphry Davy analysirt worden; sie enthalten nach ihm:

| | |
|---|---|
| Gerbsäure, ausgefällt durch eine eingelegte thierische Haut | 26,0 |
| Schleim und Extractabsatz | 2,4 |
| Galläpfelsäure mit etwas Extractivstoff | 6,2 |
| Kalksalz und einige andere Salze | 2,4 |
| Unlösliche Pflanzenfaser | 63,0 |

Hagen erhielt bei der Destillation der Galläpfel mit Wasser 0,5 Procent eines festen flüchtigen Oels, und Braconnot glaubt, durch die in einer Galläpfelinfusion eingetretenen Zeichen von Gährung, auf einen Zuckergehalt darin schliessen zu können. Im Uebrigen verweise ich auf Bd. VI. pag. 231.

*Salvia officinalis.* Nach der Analyse von Ilisch geben 100 Th. frischer Salbeiblätter beim Auspressen einen grünen Saft, der beim Aufkochen gewöhnliches Satzmehl absetzt. Zum Extract abgedampft, zieht Alkohol aus diesem Extractivstoff aus, gemengt mit einer ähnlichen stickstoffhaltigen Materie, wie die im Bitterklee, und lässt Gummi ungelöst, aus dem sich Extractabsatz abscheidet. Aus der ausgepressten Masse lässt sich durch Wasser und Alkohol noch mehr von denselben Bestandtheilen ausziehen. Die relativen Mengen waren folgende:

| | |
|---|---|
| Extractivstoff, mit stickstoffhaltiger Materie und Salpeter | 2,12 |
| Gummi, mit etwas Extractabsatz | 1,51 |
| Grünes Harz | 2,9 |
| Pflanzeneiweiss | 0,43 |
| Pflanzenfaser | 15,87 |
| Wasser | 75,0 |
| (Verlust | 2,17) |

Die frischen Blätter enthalten ausserdem 0,16 Proc. ihres Gewichts flüchtiges Oel, mit dem eignen Salbeigeruch, von hellgelber Farbe und 0,864 spec. Gewicht; es ist in Alkohol leicht, in Aether schwer auflöslich.

*Thea Bohea.* Ungeachtet seines täglichen Gebrauchs von der ganzen cultivirten Welt ist der Thee weniger genau untersucht, als viele weit weniger allgemein angewandte Pflanzenstoffe. Eine ältere Analyse von Frank, einige Untersuchungen über seinen Gehalt an Gerbsäure von H. Davy, und die Entdeckung eines krystallisirenden Bestandtheils, des Theïns, von Oudry, war Alles, was wir darüber besassen, bis Mulder ganz kürzlich eine ausführliche Analyse davon mit der Gründlichkeit, die dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft entspricht, angestellt hat. Er hat den grünen und braunen Thee von China und Japan mit einander verglichen, und ist der Meinung, dass beide von einer und derselben Species der Gattung Thea abstammen und dass ihr Unterschied eigentlich in der Zeit des Abpflückens und in der Trocknungsweise liege. Das Zahlenresultat seiner Analysen ist folgendes:

| | China Hysan. | China Congo. | Japan Hysan. | Japan Congo. |
|---|---|---|---|---|
| Flüchtiges Oel | 0,79 | 0,60 | 0,98 | 0,65 |
| Blattgrün | 2,22 | 1,84 | 3,24 | 1,28 |
| Wachs | 0,28 | 0,00 | 0,32 | 0,00 |
| Harz | 2,22 | 3,64 | 1,64 | 2,44 |
| Gummi | 8,56 | 7,28 | 12,20 | 11,08 |
| Gerbsäure | 17,80 | 12,88 | 17,56 | 14,80 |
| Theïn | 0,43 | 0,46 | 0,60 | 0,65 |
| Extractivstoff | 22,88 | 19,88 | 21,68 | 18,64 |
| Extractabsatz | Spuren | 1,48 | Spuren | 1,64 |
| Extract mit Salzsäure | 23,60 | 19,12 | 20,36 | 18,24 |
| Pflanzeneiweiss | 3,00 | 2,80 | 3,64 | 1,28 |
| Pflanzenfaser | 17,08 | 28,32 | 18,20 | 27,00 |
| Salze (Asche) | 5,56 | 5,24 | 4,76 | 5,36 |
| | 104,02 | 103,64 | 105,86 | 103,06 |
| Bei + 100° getrocknet, verloren sie an Wasser | 5,44 | 5,48 | 4,00 | 3,88 |

Die Analysen wurden mit 25 Grm. von einer jeden Theeart angestellt, und zur Ausziehung wurden nach einander Aether, Alkohol, Wasser, Chlorwasserstoffsäure und Kali, bis zur vollständigen Erschöpfung der Theeblätter, angewendet. Ueber die angeführten Bestandtheile des Thee's gibt Mulder folgendes an:

Flüchtiges Oel. Es ist die Ursache des Geruchs und zum Theil der Wirkungen des Thee's. Inzwischen kann man nicht völlig überzeugt sein, dass das, was man bei der Analyse erhält, wirklich von dem Theestrauch herrührt, weil behauptet wird, dass die Chinesen ihren Thee mit Tincturen von verschiedenen Pflanzen, z. B. Camellia japonica, Chloranthus inconspicuus, Olea fragrans, Illicium anisatum, u. s. w., befeuchten. Das Oel wurde durch Destillation von 250 Grammen Thee mit Kochsalz und Wasser erhalten. Es hat viel Consistenz und enthält Stearopten in Menge. Es ist gelb gefärbt und riecht stark nach Thee; bringt man es auf die Zunge, so verbreitet sich der Theegeschmack über den ganzen Schlund, ohne irgend einem zusammenziehenden Beigeschmack. Es ist stark nervenbetäubend, schwimmt auf Wasser, und macht dieses beim Umschütteln selbst in sehr kleiner Menge milchig. An der Luft wird es leicht verharzt.

*Theïn.* Diese Substanz wurde von Oudry entdeckt, welcher sie durch Ausziehen des Thee's mit einer sehr schwachen Lösung von Chlornatrium, Verdunsten der Lösung zur Trockne und Behandlung der Masse mit Alkohol bereitete, indem aus letzterem das Theïn auf die Weise erhalten wurde, dass er die Alkohollösung eintrocknete und den Rückstand mit Talkerde und Wasser behandelte, woraus dann beim Verdunsten das Theïn anschoss. Mulder hat gezeigt, dass das Theïn in den Blättern mit Gerbsäure entweder verbunden vorkomme oder damit durch den Einfluss der zu seiner Ausziehung angewandten Lösungsmittel verbunden werde. Seine Methode, dasselbe darzustellen, ist einfach und leicht. Man kocht den Thee mit Wasser und einer Salzbasis, die sich mit der Gerbsäure verbindet, z. B. Talkerde, Kalkerde, Bleioxyd; von denen er sich jedoch hauptsächlich der Talkerde bediente. Das Decoct wird im Wasserbade zur Trockne verdunstet und der mit Krystallen un-

termischte Rückstand mit Aether behandelt. Dieser löst das Theïn auf und lässt es beim Verdunsten in farblosen Krystallen zurück. Es ist nun rein und wasserfrei. Es besitzt folgende Eigenschaften: Es bildet feine, nadelförmige Krystalle, hat keinen Geruch aber einen schwach bitteren Geschmack, ist schwerer als Wasser, schmilzt bei + 177°,8 und sublimirt sich bei + 184°,7 unverändert in nadelförmigen Krystallen. Sehr schnell erhitzt, erleidet es eine theilweise Zersetzung, liefert neben dem Sublimat ammoniakalische Producte und lässt Kohle zurück. In offener Luft verbrennt es mit Flamme und ohne Räckstand. Es löst sich in Wasser, aber so lange die Krystalle ganz sind, ziemlich schwer und langsam. Als Pulver wird es viel leichter aufgelöst. 1 Theil Theïn wird bei + 12°,5 von 98 Th. Wassers, 97 Th. wasserfreien Alkohols und 194 Th. Aethers aufgelöst. In der Siedhitze wird es von diesen Flüssigkeiten in viel grösserer Menge aufgelöst, so dass es beim Erkalten in Krystallen daraus wieder anschiesst. Aus Alkohol und Aether krystallisirt es wasserfrei, aus Wasser krystallisirt aber *Theïnhydrat.* Seine Krystalle können sehr lang erhalten werden und bilden harte dünne, sechsseitige Prismen. Das aufgenommene Wasser entweicht bei + 120° wieder und beträgt nach verschiedenen Versuchen 7,25 bis 7,44 Procent. Oudry betrachtete das Theïn als eine Salzbasis und glaubte damit krystallisirende Salze hervorgebracht zu haben. Aber Mulder hat gezeigt, dass es sich damit nicht so verhält und dass es aus sauren Auflösungen krystallisirt, ohne sich mit einer Säure verbunden zu haben. Die einzigen Fälle, wo sich das Theïn in seinen Eigenschaften einer Salzbase nähert, sind seine Verhältnisse zu Chlorwasserstoffsäure und Gerbsäure. Es saugt Chlorwasserstoffsäuregas ein, wobei, nach Mulder, 100 Th. Theïn 31,0 bis 35,49 Th. trockenes Chlorwasserstoffsäuregas aufnahmen; aber die Verbindung ist so lose, dass das meiste davon durch einen Strom von trockner Luft daraus wieder weggeführt werden kann. Uebergiesst man es mit Chlorwasserstoffsäure und verdunstet es damit zur Trockne, so behält es davon etwas zurück. Behandelt man aber diese saure Verbindung mit Wasser, so krystallisirt das Theïn aus der Lösung beim Verdunsten frei von Salzsäure wieder aus. Gerbsäure bildet mit dem Theïn

eine in kaltem Wasser unlösliche Verbindung, die aber von kochendem Wasser aufgelöst wird und beim Erkalten daraus wieder niederfällt. Diese Verbindung ist es, welche eine erkaltende Theeinfusion trübt. Eichengerbsäure liefert eine schwerlöslichere Verbindung als die dem Thee eigenthümliche Gerbsäure. Galläpfelinfusion fällt eine Lösung von Theïn stark und mit weisser Farbe. Vielleicht könnte diese Verbindung zur Controlirung des Atomgewichts vom Theïn dienen. Concentrirte Schwefelsäure löst das Theïn mit brauner Farbe auf und zersetzt es. Salpetersäure löst es ohne Farbenveränderung auf und bildet damit in der Wärme keine Oxalsäure. Das Theïn gibt keine Niederschläge mit Alkalien, Kalkwasser und den vielen Metallsalzen, die damit versucht worden sind. Durch Kochen mit Barytwasser entwickelt es kein Ammoniak, aber es scheidet sich kohlensaurer Baryt ab, und wird dann die Flüssigkeit filtrirt und von der überschüssigen Baryterde durch Kohlensäuregas befreit und dann abgedampft, so bekommt man eine syrupdicke Barytverbindung, die in Alkohol leicht löslich, im Uebrigen aber nicht weiter untersucht ist.

Mulder hat durch analytische Versuche die Zusammensetzung des Theïns bestimmt und gefunden:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 49,25—50,187 | — | 18 | — | 50,53 |
| Wasserstoff | 6,36— 5,486 | — | 24 | — | 5,50 |
| Sticktoff | 26,12—28,520 | — | 9 | — | 29,26 |
| Sauerstoff | 18,27—15,807 | — | 4 | — | 14,71 |

Die zweite Analyse betrachtet er als die richtigste. Das Atomgewicht würde darnach = 2722,283 sein. Die Mittelzahl der Verbindungen mit Chlorwasserstoffsäure geben als Atomgewicht 2732, unter dem wenig annehmbaren Gesichtspunkte, dass diese aus 1 Atom Theïn mit 2 Doppelatomen Chlorwasserstoffsäure bestehen. Betrachtet man das Hydrat als eine Verbindung von 1 Atom Theïn mit 2 Atomen Wasser, so fällt nach der Zusammensetzung des Hydrats das Atomgewicht zu 2798,6 aus. Diese Zahlen nähern sich einander recht gut, aber 9 Atome Stickstoff in 1 Atom Theïn sind ein eben nicht wahrscheinliches Verhältniss, in sofern der Stickstoff gewöhnlich zu Doppelatomen in Verbindungen

eingeht. Das Resultat der Analyse kann beinahe ganz richtig sein, ohne dass es dabei möglich wird, die relative Anzahl von einfachen Atomen zu berechnen, sobald man nicht ein auf die eine oder andere Weise mit völliger Sicherheit bestimmtes Atomgewicht hat, wovon man ausgehen kann. — Es ist bemerkenswerth, dass der Kaffee, der eben so allgemein wie der Thee gebraucht wird, eine analoge krystallisirende Substanz enthält, mit deren Zusammensetzungsformel die Analysen vom Theïn besser übereinstimmen, als mit der hier angeführten Berechnung, und welche ein fast ganz gleich zusammengesetztes Hydrat hat.

Die Gerbsäure ist eisenschwärzend und gleicht in dieser Beziehung der Eichengerbsäure. Sie wird erhalten, wenn das Aetherextract des Thee's bei Luftabschluss mit luftfreiem Wasser behandelt und die Lösung im luftleeren Raume verdunstet wird, wobei sie farblos erhalten werden kann. Mulder gibt an, dass ihre Eigenschaften mit den von der Gerbsäure im Allgemeinen bekannten übereinstimmen. Die Analyse zeigt, dass der grüne Thee beinahe halb mal so viel davon enthält, als der braune. Die Gerbsäure hinterliess 1½ Procent von ihrem Gewicht Asche.

Das Gummi kommt am nächsten mit dem Acaciengummi überein. Es ist gelblich, fällbar durch Bleiessig, salpetersaures Quecksilberoxydul und schwefelsaures Eisenoxydul, gibt aber mit Borax keinen Niederschlag. Mit Salpetersäure liefert es Schleimsäure. Es hinterlässt 15 Procent Asche, und ist also wahrscheinlich mit äpfelsaurer Kalkerde vermischt gewesen, wiewohl dies von Mulder nicht angegeben wird. Der Extractivstoff ist gelbbraun, schwerlöslich in concentrirtem Alkohol, leichtlöslich aber in verdünntem, so wie auch im Wasser. Mit Schwefelsäure wird er aus seiner Auflösung gefällt und gleicht in dieser Beziehung dem Extractivstoff der Eichenrinde. Von Kali wird er mit brauner Farbe aufgelöst. Er verwandelt sich leicht in Absatz. Der in den Theeblättern vorkommende Absatz wird nicht durch Eisensalze gefärbt und scheint also nur Extractivstoff zn sein. Was das Extract mit Salzsäure gewesen ist, hat Mulder nicht mit Sicherheit auszumitteln vermocht. Nach

Verdunstung der Säure wird es wenig von Wasser aufgelöst; Alkohol zieht etwas mehr daraus aus.

Das **Harz**, welches neben Gerbsäure, Blattgrün und ein wenig Wachs durch Aether ausgezogen wird, ist braun, löslich in Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen, geruch- und geschmacklos. Von Kali und Ammoniak wird es mit brauner Farbe aufgelöst, und ist mittelmässig elektronegativ. Man hat angegeben, dass der Thee ein nach Thee riechendes Harz enthalte; aber dieses ist dann das Product des verharzten Theeöls gewesen.

Die in dem Thee enthaltenen **Salze** hat **Mulder** nur in dem Zustande bestimmt, in welchem sie sich in der Asche befinden. Mit welchen anderen Säuren als Gerbsäuren die kohlensauren Basen verbunden gewesen in der Asche enthaltenen sind, hat er nicht untersucht. Die Bestandtheile der Asche von 100 Theilen des Congothee's hat er auf folgende Weise angegeben:

| | China. | | Japan. |
|---|---|---|---|
| Chlorkalium, kohlensaures, schwefelsaures und phosphorsaures Kali . . . . . | 2,84 | — | 3,40 |
| Kohlensaure Kalkerde und Talkerde, schwefelsaure Kalkerde, phosphorsaure Kalkerde und Eisenoxyd . . . . . . . | 1,72 | — | 1,64 |
| Kieselerde . . . . . . . . . . . . . | 0,68 | — | 0,32 |
| | 5,24 | — | 5,36 |

Der Thee aus China enthielt Spuren von Manganoxyd, wovon in dem Thee von Japan nichts enthalten war.

Bei der Anwendung des Thee's zu dem bekannten Getränk bleiben ungelöst zurück: Pflanzenfaser, coagulirtes Eiweiss, Extractabsatz, Harz, Blattgrün und Wachs. Die Infusion muss kochend heiss sein, um die Verbindung des Theïns mit Gerbsäure auszuziehen, die sich nur unbedeutend in kaltem oder lauwarmem Wasser auflöst. 15 Minuten sind dann hinreichend, um die vorzüglichsten Bestandtheile aus dem Thee auszuziehen. Man wählt am besten flache Theekannen, so dass die Theeblätter mit der ganzen Wassermasse wohl in Berührung kommen. Man giesst auf einmal die ganze Wassermasse auf, die mit dem Thee imprägnirt werden soll. Giesst man es nach einander in zwei Hälften

auf, so hat man in der ersten mehr Oel und Theïn und in der letzten mehr Gummi und Gerbsäure.

## Blüthen.

Hierunter begreife ich nicht allein Blumenblätter und Befruchtungswerkzeuge, sondern auch Blumenkelche, Blumenstiele, und was man in der Pharmacie Summitates, nämlich die blüthentragenden Spitzen der Pflanzen, nennt. Wären die Analysen dieser Substanzen aus rein wissenschaftlichen Gesichtspunkten angestellt, so hätte man gewiss die Bestandtheile der Blumenblätter und die der Befruchtungswerkzeuge jede für sich einzeln zu bestimmen gesucht, da sie wahrscheinlich alle eine verschiedene Mischung und die Blumenkelche und Blumenstiele im Allgemeinen die Zusammensetzung der ganzen Pflanze haben. Bis jetzt hatte man aber nur zum Endzweck, den Gehalt der medicinischen oder technischen Handelswaare zu bestimmen, ohne auf die Pflanzenphysiologie Rücksicht zu nehmen.

*Anthemis nobilis.* Die römischen Chamillen sind von Wyss analysirt worden, welcher darin fand:

| | |
|---|---|
| Wachs | 1,50 |
| Blattgrün und Fett | 3,63 |
| Harz | 5,25 |
| Bittere, in Aether lösliche Substanz | 4,00 |
| In Alkohol lösliches, schäumendes Extract | 3,12 |
| Nur in Wasser lösliches, durch Bleizucker fällbares Extract | 5,50 |
| Mit Salzsäure ausgezogenes Extract mit phosphorsaurer Kalkerde | 7,75 |
| Schwefelsaures und weinsaures Kali, Chlorkalium und äpfelsaure Kalkerde | 1,88 |
| Eiweiss | 1,50 |
| Gummi | 0,75 |
| Pflanzenfaser | 62,00 |
| Flüchtiges Oel und Gerbsäure | Spuren |
| | 96,88 |

*Arnica montana.* Die Arnicablüthen sind von Weber analysirt worden. Alkohol zieht daraus ein Gemische von

*Harz* und einem eigenen *Extractivstoff* aus, die sich durch Wasser trennen lassen. Das Harz ist weich, grüngelb und hat den eigenen scharfen Geschmack der Blüthen; es beträgt 7,5 Proc. Der Extractivstoff ist nach dem Abdampfen röthlich und durchsichtig, ohne Rückstand in Alkohol und in Wasser löslich, röthet Lackmuspapier und hat ebenfalls den brennend scharfen Geschmack der Blüthen. Er enthält freie Aepfelsäure, essigsaures Kali und essigsaures Ammoniak, weshalb er in der Luft gelinde feucht wird. Er beträgt 15 Proc. Aus den mit Alkohol ausgezogenen Blüthen löst Wasser ein braungraues Harz auf, welches noch essigsaure und äpfelsaure Salze enthält, und 17,5 Proc. beträgt. Das in Wasser und Alkohol Unlösliche beträgt 60 Proc. und ist farblos. Ausserdem enthalten diese Blüthen eine geringe Menge eines blauen flüchtigen Oels, das bei der Destillation übergeht und nicht den scharfen Geschmack der Blüthen hat. Bei einer von Lassaigne und Feneulle angestellten Analyse fanden diese, ausser den angeführten Stoffen, Pflanzeneiweiss, einen gelben Farbstoff und Galläpfelsäure. Nach Lassaigne kann die bittere Substanz isolirt werden. Zu diesem Zweck erschöpft man das Wasserextract mit Alkohol, destillirt den Alkohol wieder ab, mischt den Rückstand mit Wasser, und fällt die Flüssigkeit durch essigsaures Bleioxyd. Darauf behandelt man die Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoff, filtrirt aufs Neue, und verdunstet sie bis zur Trockne. Der hierbei erhaltene Rückstand ist bräunlichgelb und besitzt ausser den bereits erwähnten Eigenschaften noch die, dass er durch basisches essigsaures Bleioxyd und Galläpfelinfusion gefällt wird.

*Artemisia santonica*, *judaica*, u. a. Unter dem Namen Wurmsaamen (*Semen Cinae*) versteht man die Blumenspitzen von mehreren Artemisia-Arten, die aus den Blüthen, Blüthenknospen und unreifen Saamen bestehen. Nach der Analyse von Trommsdorff enthält der Wurmsaamen:

| | |
|---|---|
| Flüchtiges Oel | 0,8 |
| Hartes Harz | 11,0 |
| Bitteres Extract mit äpfelsaurem Kalk | 21,0 |
| Gummi und in Alkohol unlösliches Extract | 36,0 |
| Einen durch Kali aus der Pflanzenfaser abgeschiedenen Stoff | 20,0 |

| | |
|---|---|
| Pflanzenfaser . . . . . . . . . . . . . . . . . | 12,0 |
| (Ueberschuss . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,8) |

Die Analyse wurde mit stark getrocknetem Wurmsamen, der dabei 10 Procent Wasser verlor, angestellt. — Die Wirksamkeit dieser Pflanzentheile scheint in dem flüchtigen Oele zu liegen. Man erhält es bei der Destillation mit Wasser; es ist blassgelb, sehr flüchtig, riecht durchdringend, campherartig, etwas nach Münze, schmeckt scharf und bitter, und ist in 1000 Th. Wassers auflöslich. Von Alkohol und Aether wird es leicht aufgelöst. Das Harz ist dunkel grüngelb, spröde und leicht zu pulvern, schmeckt bitter, aber nicht scharf, schmilzt bei + 100°. In kaustischen Alkalien, auch in Ammoniak, ist es leichtlöslich. Seine Auflösung in Alkohol ist grüngelb. In kaltem Aether ist es schwer, in warmem leicht auflöslich. Von Rosmarin- und Pfeffermünzöl wird es aufgelöst, aber gar nicht von Terpenthinöl, Steinöl oder Mandelöl.

Der Wurmsamen ist später von Wackenroder analysirt worden, der dabei eine Vergleichung zwischen dem ostindischen und dem levantischen anstellte; nach dem völligen Austrocknen fand er darin:

| | Levantischer. | | Ostindischer. |
|---|---|---|---|
| Cerin . . . . . . . . . . . . . | 0,35 | — | 0,48 |
| Braune, bittere, harzige Substanz . . | 4,45 | — | 6,53 |
| Weiches, grünes Harz . . . . . . | 6,05 | — | 7,59 |
| Bitteren Extractivstoff, mit löslichen Salzen von Kali und Kalkerde mit Schwefelsäure und Aepfelsäure, und Chlorkalium . . . . . . | 20,25 | — | 21,53 |
| Gummiartigen Extractivstoff . . . . | 15,50 | — | 15,24 |
| Extractabsatz mit Kali ausgezogen . | 8,60 | — | 10,25 |
| Aepfelsaure Kalkerde . . . . . . . | 2,00 | — | 4,13 |
| Pflanzenfaser . . . . . . . . . . | 35,45 | — | 35,57 |
| Fremde, erdige Substanzen . . . . | 6,70 | — | — |
| . . . . . . . . . . . . . | 99,35 | — | 101,32 |

In dem lufttrocknen levantischen Wurmsamen fand er 0,39 Procent flüchtiges Oel und 7,30 Procent Wasser. In dem ostindischen 1,78 Procent flüchtiges Oel und 7,1 Prc. Wasser. Der erstere lieferte 10,10 und der letztere 7,09 Prc. Asche, welche die gewöhnlichen Bestandtheile enthielt.

Die

Die bittere harzige Substanz beschreibt Wackenroder auf folgende Weise: Man erhält sie aus dem Wasserextract mit Alkohol, welcher sie nach Verdunstung mit brauner Farbe zurücklässt. Sie ist extractförmig, ohne Geruch, von bitterem, zugleich etwas zusammenziehenden Geschmack, klebt stark an die Finger, erweicht beim Erhitzen ohne zu schmelzen, brennt mit rusender Flamme und Zurücklassung von Kohle, die ohne Rückstand leicht verbrannt werden kann. Von kochendem Wasser wird sie in einem gewissen Grade aufgelöst, fällt beim Erkalten aber wieder nieder. Wasserfreier Alkohol und Aether lösen wenig davon auf; 64procentiger Alkohol löst sie aber leicht auf und der Rückstand nach der Verdunstung zeigt Zeichen von Krystallisation. Von Alkalien wird sie aufgelöst und durch Säuren daraus gefällt. Das Harz wird aus dem mit Wasser ausgezogenen Samen durch Kochen mit 84procentigem Alkohol ausgezogen. Beim Erkalten fällt das Cerin nieder. Nach Verdunstung des Alkohols wird das Harz in Aether aufgelöst, welcher es schön grün und weich zurücklässt. Es riecht aromatisch und schmeckt scharf. Von flüchtigen Oelen, kaustischen und kohlensauren Alkalien, selbst Ammoniak, wird es aufgelöst. Der Aether lässt eine geringe Menge eines härteren Harzes ungelöst zurück.

Eine spätere Untersuchung hat gezeigt, dass der Wurmsamen einen eigenthümlichen, wirksamen, bitteren und krystallisirenden Bestandtheil enthält, welcher sich bei diesen Analysen in mehrere der gewogenen Producte eingemischt hatte. Dieser Bestandtheil wurde gleichzeitig von Kahler und von Alms entdeckt, und in dem mit Aether bereiteten Extract des Wurmsamens gefunden, vermischt mit Blattgrün, Harz und Wachs, aus denen es mit Essigsäure ausgezogen und durch Verdunstung der Säure krystallisirt erhalten werden konnte. Es ist Santonin genannt worden. Nachher ist es ausführlich von Trommsdorff d. J. untersucht worden, dessen Angaben ich hier mittheilen will.

*Santonin.* Trommsdorff zieht es auf folgende Weise aus: 4 Theile gröblich gepulverter Wurmsamen werden mit $1\frac{1}{2}$ Theilen trockner kaustischer Kalkerde gemischt und dreimal nach einander mit 16 bis 20 Theilen Branntwein von 0,93 bis 0,94 in Digestionswärme ausgezogen. Die gesam-

melten Alkoholauszüge werden destillirt, bis davon nur noch 12 bis 16 Theile übrig sind, welche nach dem Erkalten von dem durch Filtration getrennt werden, was sich dabei absetzte. Diese Lösung enthält nun eine Verbindung der Talkerde mit Santonin; sie wird bis zur Hälfte abgedunstet, noch warm mit Essigsäure vermischt, so dass davon ein deutlicher Ueberschuss vorhanden ist, und nun der Abkühlung überlassen. Das Santonin setzt sich dabei in federähnlichen Krystallen ab, aber nicht rein, sondern vermischt mit einem braunen, harzartigen Körper, dessen Verbindung mit Kalkerde ebenfalls in der Lösung enthalten ist. Wird die Mutterlauge weiter zur Syrupsdicke verdunstet und hierauf mit kaltem Wasser verdünnt, so entsteht ein mit Santoninkrystallen untermischter Niederschlag. Beide Santoninfällungen werden nun mit einander vermischt und mit sehr kleinen Mengen kalten Alkohols wiederholt gerieben, so dass dadurch ein Harz mit dem möglichst kleinsten Verluste von Santonin aufgelöst wird; man sammelt das Santonin dann auf einem Filter und wäscht es darauf mit kaltem und in kleinen Mengen aufgegossenen Alkohol so lange aus, bis er farblos durchtropft. Das zurückbleibende Santonin wird in der 8 bis 10fachen Menge 80procentigen Alkohols in der Siedhitze aufgelöst, die Lösung mit etwas Blutlaugenkohle vermischt, kochendheiss filtrirt, und zum Abkühlen hingestellt. Man erhält dabei das Santonin in mehr oder weniger deutlichen farblosen Krystallen angeschossen, welche sowohl im trocknen als feuchten Zustande vor Lichtzutritt geschützt werden müssen.

Der Alkohol, womit das Santonin gewaschen, so wie der, woraus dasselbe krystallisirt ist, enthält davon noch etwas aufgelöst. Der Alkohol wird daher abdestillirt, der Rückstand in der Wärme in kaustischem Kali aufgelöst, die Lösung mit 6 bis 8 Mal so viel kaltem Wasser verdünnt und bis zur sauren Reaction mit Essigsäure vermischt. Das Harz fällt dabei sogleich nieder, und die Flüssigkeit gibt nach dem Filtriren und einiger Verdunstung eine Portion Santonin, welche ebenfalls mit Alkohol umkrystallisirt werden muss.

Das Santonin besitzt folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in platten sechsseitigen, an den Enden quer abge-

stumpften Prismen; auch bildet es lange Blätter, oder rectanguläre Tafeln und federförmige Krystalle mit Strahlen, die von der Mittellinie rechtwinklig ausgehen. Es ist farblos, ohne Geruch und Geschmack. Nach längerem Kauen bemerkt man etwas Bitteres. Es bricht das Licht sehr stark und färbt sich, demselben ausgesetzt, in wenigen Minuten gelb. Im Dunkeln erleidet es keine Veränderung. Das specifische Gewicht desselben ist = 1,247 bei + 21°. Es schmilzt zwischen + 135° und + 136° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Dabei verliert es nichts von seinem Gewichte. Erhält man es wenige Grade über + 136°, so stösst es einen weissen, dicken Rauch aus, und kann bei grosser Sorgfalt unverändert und ohne alle Zersetzung in Nadeln sublimirt werden; steigt aber die Temperatur höher, so wird das Sublimat gelb und nicht krystallinisch; es schmilzt dann leicht und fliesst wieder zurück. In offener Luft kann es entzündet werden und brennt mit leuchtender, rusender Flamme. Von kaltem Wasser bedarf es 4 bis 5000 Theile, von kochendem aber nur 250 Theile zur Auflösung. Von Alkohol, dessen spec. Gewicht 0,848 ist, bedarf es zur Auflösung 43 Th. bei + 15°, 12 Th. bei + 50° und nur 2,7 Th. bei + 80°; von Branntwein, dessen spec. Gewicht 0,928 ist, 280 Th. bei + 15° und 10 Th. bei + 84°. Es löst sich in 75 Th. kalten und 42 Th. kochenden Aethers. Auch wird es von fetten und flüchtigen Oelen aufgelöst. Keine dieser Auflösungen reagirt auf Pflanzenfarben, aber die mit Alkohol schmeckt sehr bitter. In geschmolzenem Zustande verbindet es sich weder mit Schwefel noch Phosphor. Auch Chlor und Jod wirken wenig darauf, jedoch wird es dadurch, wenn gleichzeitig Erhitzung angewandt wird, zerstört.

Schwefelsäure löst das Santonin ohne alle Färbung auf, und Wasser scheidet es daraus sogleich unverändert aus; überlässt man aber die Lösung sich selbst, so färbt sie sich allmälig gelb, hierauf schwarzbraun und Wasser fällt jetzt eine braune Substanz aus, welche nicht mehr unverändertes Santonin eingemischt enthält. Durch Kochen mit Schwefelsäure und Verdünnen mit gleichen Theilen Wassers wird dieselbe Veränderung sogleich bewirkt. In der Kälte erfolgt keine Veränderung. Salpetersäure wirkt wenig darauf. Ver-

dünnte wirkt nur wie Wasser. Salpetersäure von 1,35 spec. Gewichts löst in der Wärme das Santonin auf, welches beim Erkalten grösstentheils wieder auskrystallisirt. Bei fortgesetztem Kochen erfolgt jedoch eine Zersetzung, wobei sich Oxalsäure und eine bittere, durch Wasser fällbare Substanz erzeugen. Phosphorsäure und Chlorwasserstoffsäure wirken in der Kälte nicht darauf, lösen es aber beim Kochen auf und verwandeln es in eine braune, harzähnliche Substanz. Concentrirte Essigsäure löst das Santonin schon in der Kälte auf, in der Wärme aber in der Menge, dass die Lösung beim Erkalten krystallisirt. Dunstet man die Essigsäure weg, so bleibt das Santonin unverändert zurück.

Mit Alkalien und Säuren vereinigt sich das Santonin mit einer bestimmten aber schwachen Verwandtschaft. Die meisten dieser Verbindungen mit Metalloxyden sind bis zu einem gewissen Grade im Wasser auflöslich; die gesättigten Auflösungen ertragen nicht das Kochen, sondern die Basen scheiden sich dabei ab und fallen, wenn sie unlöslich sind, nieder, worauf dann das Santonin aus der erkaltenden Flüssigkeit auskrystallisirt.

Die Verbindung des Santonins mit Kali wird durch Kochen desselben mit concentrirter Kalilauge erhalten. Hat dabei die Flüssigkeit eine gewisse Concentration erreicht, so scheidet sich das Salz in gelben ölartigen Tropfen aus, welche nach dem Erkalten eine weiche unkrystallisirbare, zerfliessliche und in Alkohol lösliche Masse bilden. Am besten erhält man dieses Salz rein, wenn das Santonin in überschüssigem, kochendem kohlensauren Kali aufgelöst, die Lösung zur Trockne verdunstet und das *Santonin-Kali* aus dem Rückstande mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen wird. Nach dem Verdunsten des Alkohols hinterbleibt es dann in Gestalt einer weissen oder gelblichen, undeutlich krystallisirten Masse, welche leicht zerfliesst, sich in Alkohol löst und alkalisch reagirt und schmeckt. Wird es in Wasser gelöst und die Lösung einige Minuten gekocht, so wird es in seine Bestandtheile zerlegt, und beim Erkalten krystallisirt Santonin aus. Wird das Santonin mit Kali und schwachem Alkohol behandelt, so wird die Flüssigkeit während dem Behandeln carminroth; diese Färbung verschwindet wieder, sobald die Verbindung erfolgt ist. Sie kann aber auch mit

anderen Basen hervorgerufen werden, aber nicht ohne Beihülfe von Alkohol. Das so erhaltene Santoninkali ist übrigens ganz dem gleich, welches ohne Zusatz von Alkohol erhalten wird. *Santonin-Natron* wird wie das Santoninkali bereitet; es krystallisirt in kleinen, farblosen, zusammengruppirten Prismen, und wird durch's Sonnenlicht nicht gelb gefärbt. *Santonin-Ammoniak* besteht blos in Auflösung, das Alkali dunstet ab und lässt das Santonin zurück. *Santonin-Kalkerde* erhält man durch Kochen des Santonins mit ungelöschtem Kalk und Branntwein; die Lösung wird hierauf durch Kohlensäure von überschüssiger Kalkerde befreit, verdunstet, von dem noch niederfallenden kohlensauren Kalk abfiltrirt und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei dieselbe in seidenglänzenden Nadeln auskrystallisirt. Ist das Abdunsten zu weit fortgesetzt, so erstarrt die ganze Masse zu einer Anhäufung von Nadeln. Das Salz ist leicht in Wasser und Branntwein, aber schwer in Alkohol löslich. *Santonin-Baryterde* verhält sich eben so und wird auf ähnliche Weise erhalten. Die *Talkerde-Verbindung* ist löslich, aber in isolirter Gestalt noch nicht dargestellt. Die *Thonerde-Verbindung* wird durch doppelte Zersetzung als ein weisser Niederschlag erhalten, welcher sich beim Kochen zersetzt, und im Ueberschuss der Alaunauflösung auflöst. Die Verbindungen mit *Zinnoxyd, Eisenoxydul* und *Kupferoxyd* sind in einer gewissen Menge Wassers auflöslich, aber sie scheiden sich, durch doppelte Zersetzung gebildet, aus concentrirten Lösungen ab. Die Zinkverbindung ist farbenlos und krystallinisch, die Eisenoxydulverbindung weiss, fein zertheilt und schnell gelb werdend; die Kupferverbindung flockig und blassblau. Die *Eisenoxyd-Verbindung* ist isabellgelb und unlöslich. Die *Blei-Verbindung* ist in kaltem Wasser unlöslich, in siedendem Wasser etwas löslich. Sie bildet feine, seidenglänzende Nadeln. Sie ist auflöslich in Alkohol, und krystallisirt aus der siedendheissen gesättigten Lösung beim Erkalten aus. Ueberschüssiger Bleizucker, damit gekocht, verwandelt sich in ein basisches Salz und lässt Santonin ungelöst zurück. Die *Silber-Verbindung* ist ein weisser, sowohl in Wasser, als auch in Alkohol löslicher Niederschlag. Die *Quecksilberoxydul-Verbindung* ist weiss, unlöslich in Wasser, aber auflöslich in Alkohol. Die *Queck-*

*silberoxyd-Verbindung* ist so löslich, dass sie sich nur aus einer sehr concentrirten Flüssigkeit ausscheidet. Sie löst sich auch leicht in Alkohol. Eine in der Siedhitze gesättigte Auflösung des Santonins im Wasser gibt mit Galläpfelinfusion einen gelben, in Alkohol löslichen Niederschlag.

Das Santonin erleidet eine merkliche Veränderung bei seinem Gelbwerden im Sonnenlichte. Sie geht sowohl in der Luft als im luftleeren Raume und unter Wasser, Alkohol, Aether, Oelen, u. s. w. vor. Sie besteht, wie es scheint, in einer Umsetzung seiner Bestandtheile. Während dieser Umsetzung zerspringen die Krystalle mit grosser Heftigkeit, so dass die Theile weit umher geschleudert werden. Geschmolzenes Santonin bekommt Risse in allen Richtungen. Das violette Ende des Farbenbildes wirkt am kräftigsten, das rothe kaum merklich. Das gewöhnliche Tageslicht wirkt nur langsam. Wenn das Santonin diese Veränderung erlitten hat, entsteht keine rothe Farbe mehr, wenn dasselbe der Einwirkung von Basen und Alkohol ausgesetzt wird, sondern es wird gelb, und auch diese gelbe Farbe verschwindet wieder bei der Sättigung. Aus dieser Lösung wird es durch Säuren mit seinen ursprünglichen Eigenschaften gefällt, so dass also die durch's Licht bewirkte Umsetzung durch Einwirkung der Basen wieder zurückgeht. Auch Alkohol bewirkt eine partielle Umsetzung, wenn darin das gelb gewordene Santonin aufgelöst wird. Die Farbe verschwindet nämlich, und nach dem Verdunsten und Abkühlen krystallisirt das Santonin, dem Anscheine nach, wieder hergestellt aus. Jedoch ist die Wiederherstellung noch nicht erfolgt, denn es färbt sich bei der Behandlung mit Alkohol und Alkalien nicht roth, sondern gelb. Diese Eigenschaft erhält es nicht eher wieder, als bis es mit einem Alkali verbunden, und aus dieser Verbindung mit Säuren wieder abgeschieden worden ist. Dieses Verhalten verdient alle Aufmerksamkeit.

Das gelbe, nicht krystallisirende Sublimat, welches bei der trocknen Destillation des Santonins erhalten wird, ist ebenfalls ein Körper, welcher Aufmerksamkeit verdient. Es ist unlöslich in Wasser, löst sich aber leicht in Alkohol, Aether und Alkali. Mit freien Alkalien bringt es eine so intensiv rothe Farbe hervor, dass es dadurch zu einem der

empfindlichsten Reagentien für Alkalien wird. Diese Reaction ist die Ursache, warum sich der grösste Theil der Verbindungen des Santonins dunkelroth färbt, wenn sie bis zu einer gewissen Temperatur erhitzt werden. Das Santonin wird nämlich dabei in diese Substanz verwandelt, worauf die Basen damit jene Reaction bewirken. Diese Färbung kann z. B. mit der Zink- und Blei-, aber nicht mit der Thonerde-Verbindung hervorgebracht werden. Zwischen diesem gelben Körper und dem vorhin angeführten Rheïn zeigt sich eine so auffallende Aehnlichkeit, dass es wohl untersucht zu werden verdiente, ob der gelbe Körper nicht künstlich erzeugtes Rheïn ist. — Diese vortreffliche Arbeit macht dem Namen Trommsdorff Ehre, welcher nun bald ein Menschenalter hindurch in der Chemie geachtet worden ist, und lässt hoffen, dass er es noch ein Menschenalter bleiben werde.

Liebig hat das Resultat der theils von ihm selbst, theils unter seiner Leitung von Ettling und von Laubenheimer angestellten Analysen mitgetheilt; und alle stimmen darin mit einander überein, dass die Zusammensetzung des Santonins durch $C^5 H^6 O$ ausgedrückt werden kann. Es enthält 73,63 Kohlenstoff, 7,21 Wasserstoff und 19,16 Sauerstoff. Die Sättigungscapacität wurde so gering gefunden, dass das richtige Atomgewicht desselben nicht durch die angegebenen Atomenzahlen ausgedrückt werden kann, sondern mit 12 Mal so grossen Zahlen. Inzwischen bedürfte dieser Punct wohl neuer Versuche, da es möglich sein könnte, dass der untersuchte Sättigungsgrad nicht die theoretisch neutrale Verbindung war. Uebrigens bemerkt Liebig, dass die Lösung des Santonins in Alkohol das Lackmus röthe, und es in seinem ganzen Habitus den Fettsäuren gleiche.

Aus dem Wurmsamen hat Kahler ausserdem eine krystallisirende Säure gezogen, welche neben dem Santonin in dem Aetherextract enthalten ist, und woraus sie mit reinem Wasser ausgezogen werden kann. Mit Kali gibt sie ein krystallisirendes Salz, aber weiter ist sie nicht untersucht worden.

*Calendula officinalis.* Die Ringelblumen enthalten, nach der Analyse von Geiger:

| | |
|---|---|
| Gelbgrünes, weiches Harz | 3,44 |
| Bitteren Extractivstoff | 19,13 |
| Gummi | 1, 5 |
| Stärke | 1,25 |
| Ringelblumenschleim | 3,50 |
| Pflanzeneiweiss | 0,62 |
| Freie Aepfelsäure mit bitterem Extract | 6,84 |
| Aepfelsaures Kali | 5,45 |
| Aepfelsauren Kalk | 1,47 |
| Chlorkalium | 0,66 |
| Pflanzenfaser | 62,5 |
| (Ueberschuss | 7,33) |

In den Blättern fand er dieselben Bestandtheile, aber dabei etwas Salpeter.

*Caryophyllus aromaticus* (*Eugenia caryophyllata*). Die Gewürznelken enthalten, nach der Analyse von Trommsdorff:

| | |
|---|---|
| Flüchtiges Oel | 18,0 |
| Gerbsäure | 13,0 |
| Gerbsäureabsatz | 4,0 |
| Geschmackloses Harz | 6,0 |
| Gummi | 13,0 |
| Pflanzenfaser | 28,0 |
| Feuchtigkeit | 18,0 |

Mit diesem Resultat stimmt nicht recht die allgemeine Erfahrung überein, dass eine Gewürznelkentinctur viel schärfer ist, als das flüchtige Oel. Es hält schwer, alles Oel aus den Gewürznelken abzudestilliren. Ostermeyer erhielt, durch 10mal wiederholte Cohobation des überdestillirten Wassers, bis zu 21,5 Procent flüchtiges Oel, und dennoch war nicht alles weggenommen. Derselbe presste fein gestossene und erhitzte Gewürznelken, und erhielt dabei ein Gemenge von Nelkenöl mit einem Wachs, welches, nachdem das Oel abdestillirt, in vielen seiner Verhältnisse dem gewöhnlichen Bienenwachs gleich war, aber eine schmutzig-grüne Farbe hatte, in Wasser untersank und zwischen den Fingern nicht so leicht weich wurde. Ostermeyer schreibt es diesem Wachs zu, dass das flüchtige Oel sich so schwer aus den Gewürznelken entbindet.

Wenn man gröblich gestossene Gewürznelken mit Al-

kohol auskocht, so setzt dieser beim Erkalten kleine, kugelförmig gruppirte, weisse, glänzende Krystalle ab, die vielleicht dieselbe Substanz sind, welche das Nelkenöl nach längerer Zeit zuweilen absetzt. (Vergl. Bd. VI. pag. 625). Sie ist in Aether löslich, in Alkali unlöslich. Bei gelinder Hitze sublimirt sie sich, wenigstens grossentheils, unverändert. Sie ist von Einigen *Caryophyllin* genannt worden.

*Crocus orientalis* (oder sativus). Der Safran besteht aus der Narbe des Pistills. Nach der Analyse von Bouillon Lagrange und Vogel enthält er:

| | |
|---|---|
| Gelbes flüchtiges Oel, gemengt mit farblosem Stearopten (Vrgl. pag. 172) | 7,5 |
| Wachs | 0,5 |
| Polychroit (aus 38,75 Farbstoff und 16,75 gelbem flüchtigen Oel (Vergl. pag. 172) | 16,75 |
| Gummi | 6,5 |
| Pflanzeneiweiss, löslich | 0,5 |
| Pflanzenfaser | 10,0 |
| Wasser | 10,0 |

Im Drogueriehandel kommt unter dem Namen Feminell eine safranähnliche Waare vor, die für ausgepflückte schlechtere Theile des Safrans ausgegeben wird. Aber dieser besteht grösstentheils aus zusammengerollten Blättern der Calendula officinalis, mit wenig wirklichem Safran gemengt.

*Hypericum perforatum.* Die Blumen dieser Pflanze sind von Buchner analysirt worden. In den frischen Blumen hat er 0,68 Wasser und 0,32 fester Bestandtheile gefunden. Die letzteren waren zusammengesetzt aus 0,06 eines besonderen *rothen Harzes*, *Gummi*, *eisengrünender Gerbsäure*, *Gerbsäureabsatz*, *Extractivstoff*, *Pectinsäure* und *Pflanzenfaser*. Von allen diesen scheint das rothe Harz am merkwürdigsten zu sein. Es ist weich, und sein Geruch den Blumen ähnlich. Es schmilzt über + 100° und zersetzt sich in höherer Temperatur, indem es sich aufbläht und eine schwer zu verbrennende Kohle hinterlässt. Im Wasser löst es sich nicht auf, aber es ist löslich in Alkohol, Aether, flüchtigen Oelen und, unter Beihülfe von Wärme, in fetten Oelen. Diese Lösungen sind roth und variiren in Betreff der Intensität von weinroth bis blutroth. Dieses Harz verbindet sich mit Salzbasen. Die Alkalien lösen es mit grüner

Farbe. Das Ammoniakresinat kann bis zur Trockne verdunstet werden, ohne alles Ammoniak zu verlieren. Durch doppelte Zersetzung erhält man die unlöslichen Verbindungen dieses Harzes mit Erden und Metalloxyden. Diese Verbindungen sind gelb und einige derselben lösen sich in Alkohol mit rother Farbe. Clamor Marquart, welcher dieses Harz hierauf untersucht hat, gibt an, dass es aus dem gewöhnlichen harzigen gelben Farbstoff der Blumen, welchen er Anthoxanthin, vergl. pag 176, genannt hat, bestehe, vereinigt mit rothem Farbstoff, welchen er Anthokyan nennt. Er scheidet sie auf die Weise, dass er die Blumenblätter mit 84procentigem Alkohol auszieht, und den Alkohol wieder abdestillirt bis nur der Wassergehalt noch übrig ist, worauf das gelbe Harz in der wässrigen Lösung des rothen Farbstoffs schwimmt. Das gelbe Harz hat alle Eigenschaften der gelben Farbe der Blumen, z. B. dass es sich mit blauer Farbe in Schwefelsäure auflöst. Zuweilen ist es der Fall, dass das gelbe Harz den Absatz des rothen Farbstoffs enthält, wo dann dieser ungelöst zurückbleibt, wenn das Harz in Aether aufgelöst wird.

*Lycopodium clavatum.* Der Samenstaub von dieser Pflanze ist von Bucholz analysirt; nach ihm enthält er: in wasserfreiem Alkohol lösliches, *fettes Oel* 6,0, *Zucker* 3,0 *schleimiges Extract* 1,5, *Pollenin* 89,15 (Bd. VI. pag. 473).

*Pinus Abies.* Der Samenstaub der Fichte enthält, nach der Analyse von John:

| | |
|---|---|
| Spuren von einem flüchtigen Oel; Wachs | 2,25 |
| Braungelbes, weiches Harz | 4,00 |
| Zucker mit etwas Extractivstoff | 4,5 bis 5,0 |
| Pflanzeneiweiss | 4,0 bis 5,0 |
| Gummiartige, durch Gerbsäure fällbare Materie, gemengt mit äpfelsauren Salzen von Kali, Ammoniak, Kalkerde und Talkerde | 6,0 |
| Schwefelsaures und phosphorsaures Kali, Chlorkalium, phosphorsauren Kalk und phosphorsaures Eisenoxyd | 3,0 |
| Pollenin | 75,25 |

Zur Vergleichung möge hier auch das Resultat von John's Analyse vom Samenstaub unserer gewöhnlichen Tulpen stehen; er enthält: wenig *Wachs*, einen blauen, extrac-

tiven *Farbstoff*, nicht krystallisirenden *Zucker*, *Eiweiss*, *saure äpfelsaure Salze* von Kali, Kalkerde und Talkerde mit Spuren von Salzen derselben Basen mit anderen Säuren, und *Pollenin*. Das blaue Extract ist sowohl in Alkohol als Wasser löslich. Es wird von Bleizucker smaragdgrün gefällt. Auch Kalkwasser fällt den Farbstoff mit grüner Farbe, und salpetersaures Quecksilberoxydul mit veilchenblauer. Säuren färben ihn roth, und salpetersaures Silber schön carmoisinroth. Nach Ausfällung des Farbstoffs durch Kalkwasser bleibt der Zucker in der Auflösung, und kann mit Alkohol vom äpfelsauren Kalk gereinigt werden. Das Pollenin war grün, wahrscheinlich von anhängendem blauen Farbstoff.

*Prunus padus*. Die Blüthen dieses Baumes, ohne übrigens bittermandelartig zu riechen, geben bei der Destillation mit Wasser ein dem Bittermandelöl ähnliches, blausäurehaltiges Oel und ein damit stark imprägnirtes Wasser (L. u. W.).

*Rosa gallica*. Die Blumenblätter der gefüllten Rosen sind von Cartier analysirt worden. Nach ihm zieht Wasser aus: einen durch Alkali grün, und durch Mineralsäuren höher roth werdenden, rothen *Farbstoff*, freie *Galläpfelsäure*, *eisenschwärzende Gerbsäure*, *Pflanzeneiweiss*; abgedampft, werden diese Stoffe durch Alkohol getrennt, so dass dieser den Farbstoff, die Galläpfelsäure und die Gerbsäure aufnimmt und Gummi zurücklässt, bei dessen Auflösung in Wasser das Pflanzeneiweiss, oder vielmehr eine Verbindung von diesem mit Gerbsäure zurückbleibt. Aus den mit Wasser ausgezogenen Blumenblättern nimmt Alkohol ein festes, gelbes, *fettes Oel* nebst *flüchtigem Oel* auf, von dem ersteres den Geruch hat. Aether zieht aus den trocknen Blumenblättern das gelbe, fette Oel, Galläpfelsäure, Gerbsäure und Farbstoff aus; im Uebrigen enthalten sie phosphorsaures Kali, Chlorkalium, phosphorsauren Kalk und pflanzensauren Kalk, und ihre Asche enthält Kieselerde und Eisenoxyd.

*Sambucus nigra*. Die Hollunderblüthen sind noch nicht analysirt worden. Sie enthalten ein, schon im VI. Bd. beschriebenes, *flüchtiges Oel*. Wasser zieht aus ihnen 62,5 Procent löslicher Stoffe aus, die ein dunkel rothbraunes Ex-

tract, von eigenem, etwas scharfem, säuerlichem, unangenehmen und bitteren Geschmack und dem Geruche der Blüthen bilden. Die Infusion von Hollunderblüthen färbt Eisenauflösungen dunkel olivengrün und fällt essigsaures und salpetersaures Blei, salpetersaures Quecksilber und Zinnchlorür. Von Galläpfelinfusion wird sie sehr stark gefällt. Durch essigsaures Bleioxyd zersetzt, gibt der Niederschlag eine Auflösung, die nach Fällung mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen eine stickstoffhaltige Materie hinterlässt, die im Aeusseren und im Geschmack sich ganz wie Fleischextract verhält.

*Tilia europaea.* Die Lindenblüthen enthalten, nach Pfaff, einen Riechstoff, der sich mit Wasser überdestilliren, aber nicht als ein flüchtiges Oel darstellen lässt; ferner eisengrünende Gerbsäure, gährungsfähigen Zucker, viel Gummi, Pflanzenfaser. Ein mit Lindenblüthen destillirtes und den Riechstoff enthaltendes Wasser ist in der Heilkunde angewendet worden. Brossat gibt an, dass er beim Destilliren von 100 Pfund Lindenblüthen mit Wasser, bis dass 80 Pfd. übergegangen waren, ein trübes Wasser erhalten habe, welches, von Neuem über andere 100 Pfund Lindenblüthen destillirt, bis dass 40 Pfund übergegangen waren, ein unklares, höchst angenehm riechendes Wasser gab, auf dessen Oberfläche goldgelbe Oeltropfen schwammen. Beim Aufbewahren im Keller wurde dieses Wasser nach 5 Monaten, wie ein Leinsamendecoct, schleimig, ohne seinen angenehmen Geruch zu verlieren. Innerlich genommen, zeigte es berauschende Wirkungen und stimmte zur Fröhlichkeit. Roux fand, dass Alkohol aus den Lindenblüthen Blattgrün und ein gelbes Extract auszog. Beim Abdampfen scheidet sich das Blattgrün ab und lässt die gelbe Substanz zurück, die nach Verdunstung des Alkohols ein gelbbraunes, mit gelber Farbe in Wasser lösliches Extract bildet. Kaltes Wasser zieht nachher noch mehr von derselben Substanz nebst einer in Alkohol unlöslichen Materie aus, die aus der wässerigen Auflösung durch Alkohol in weissen Flocken gefällt wird, die sich in der Luft bräunen. Ihre Auflösung in Wasser gibt einen olivenfarbenen Niederschlag mit Kupferoxydsalzen, einen schwarzgrauen mit Salzen von Eisenoxydul und einen gelben mit Quecksilberchlorid. Sie unterscheidet sich dem-

nach von gewöhnlichem Gummi. Werden die mit Alkohol und Wasser extrahirten Blüthen hierauf mehrere Stunden lang mit Wasser gekocht, so entsteht ein rothbraunes Decoct, aus dem, nach dem Filtriren und Concentriren durch Abdampfung, Alkohol in Menge einen rothen Farbstoff fällt, indem sich ersterer gelb färbt. Mit Alkohol gewaschen und getrocknet, ist er dunkelroth, geruchlos, von schwach zusammenziehendem Geschmack, weder in Aether noch Alkohol auflöslich, wohl aber in Wasser und schlägt Metallsalze nieder. Die Säuren zerstören seine Farbe; die Alkalien, besonders Ammoniak, verändern ihn wenig. Diese Substanz scheint aus einem Gummi mit einem gefärbten Gerbsäureabsatz zu bestehen. Die Lindenblüthen enthalten ausserdem einige Salze von Kali und Kalk.

Nach einer neueren Untersuchung von Siller enthalten 2000 Gran ganz frischer Lindenblüthen:

| | Gran. |
|---|---|
| Wasser | 1460,0 |
| Grünes Pflanzenwachs | 15,5 |
| Harz, von etwas gewürzhaftem Geschmack | 39,5 |
| Zucker, als dicken dunkelgelben Syrup mit wenig pflanzensaurem Kali | 66,0 |
| Extractivstoff, von bräunlicher Farbe und gelinde bitterem Geschmack | 26,5 |
| Pflanzenschleim in trocknem Zustande | 95,0 |
| Pflanzeneiweiss | 15,5 |
| Pflanzenfaser | 280,0 |
| Riechenden Stoff, unwägbar | — |
| Verlust | 2,0 |
| | 2000,0 |

Aetherisches Oel konnte er nicht wirklich abgeschieden erhalten. Nach ihm gibt ½ Drachme getrockneter und ganz fein zerhackter Lindenblüthen, mit zwölf Unzen siedendem Wasser übergossen und erkalten gelassen, eine stark schleimige Flüssigkeit.

*Tulipa Gesneriana.* Ueber ihren Samenstaub, siehe *Pinus Abies.*

*Verbascum Thapsus.* Die Blüthen der wolligen Königskerze sind von Morin analysirt worden. Nach ihm geben

sie bei der Destillation mit Wasser Spuren von flüchtigem Oel. Wasser zieht aus denselben hauptsächlich einen nicht krystallisirenden *Zucker* und *Gummi* aus; wird aber diese Auflösung zum Extract abgedampft, und dieses dann mit Aether behandelt, so löst dieser ein gelbliches, saures, den fetten Säuren ähnliches *Fett* auf. Alkohol nimmt dann den Zucker, nebst Aepfelsäure und Phosphorsäure auf, die sich durch Bleizucker abscheiden lassen; der Zucker enthält zugleich eine geringe Menge bitteren Extracts. Was der Alkohol ungelöst lässt, ist Gummi, das sich in Wasser auflöst, mit Hinterlassung von ein wenig, durch Extractivstoff braungefärbtem, phosphorsauren Kalk. Die mit Wasser ausgezogenen Blüthen geben an Alkohol ein *grünes Fett* und ein *Harz* ab, von denen Aether das erstere, mit Hinterlassung des letzteren, auflöst; das grüne Fett hat die Consistenz von Butter, schmilzt leicht, macht Fettflecken, brennt wie ein fettes Oel, ist etwas in kochendheissem Wasser auflöslich, das sich beim Erkalten trübt, und ist in Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen leicht löslich. Eine Auflösung von Bleizucker in Alkohol fällt seine Auflösung in Alkohol mit grüngelber Farbe; beim Zumischen von Alkali wird der Niederschlag rein gelb. Chlor zerstört die Farbe von diesem Fett, und Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure. — Das Harz ist rothbraun, seine Auflösungen aber reingelb. Es macht den gelben Farbstoff der Blüthen aus. In festem Zustand sinkt es in Wasser unter, in geschmolzenem schwimmt es darauf. In der Luft wird es dunkler; anfangs zeigt es keinen Geschmack, aber beim Kauen schmeckt es scharf und färbt den Speichel gelb, so wie auch das damit gekochte Wasser, das sich beim Erkalten trübt. Alkali löst dasselbe, ohne Veränderung seiner gelben Farbe, auf, und Säuren schlagen es unverändert nieder. Essigsäure und Salpetersäure lösen dasselbe auf, woraus es durch Wasser wieder gefällt wird. Schwefelsäure zersetzt es mit Heftigkeit, und Salpetersäure erzeugt damit Oxalsäure und ein gelbes Fett. Von Bleizucker wird es mit schön gelber Farbe gefällt; Zinnchlorür oder Quecksilberchlorid fällen es nicht. Von Chlor wird es gebleicht. — Ausserdem enthalten diese Blüthen sauren äpfelsauren und phosphorsauren Kalk, nebst einigen anderen Salzen von Kali und Kalk, mit Aepfelsäure,

Schwefelsäure und Salzsäure, und endlich Kieselerde und Eisenoxyd.

*Aesculus Hippocastanum.* Die von der äusseren Schale befreiten Kerne der Rosskastanie enthalten nach Hermbstädts Analyse:

| | |
|---|---|
| Fettes Oel | 1,21 |
| Bitteren Extractivstoff | 11,45 |
| Gummi | 13,54 |
| Eiweiss | 17,19 |
| Stärke | 35,42 |
| Stärkeartige Pflanzenfaser | 19,78 |
| | 98,59 |

Die grüne Schale enthält bitteren Extractivstoff, eisengrünende Gerbsäure und Blattgrün, nach Vauquelin's Untersuchung.

Fremy hat in der Rosskastanie Saponin gefunden. Die Früchte werden getrocknet, zu Pulver zerrieben, mit kaltem Alkohol ausgezogen, welcher nach dem Verdunsten das Saponin zurücklässt, aber mit Fett verunreinigt, welches mit Aether daraus ausgezogen wird. Die Früchte von *Aesculus Pavia* sollen so viel Saponin enthalten, dass sie zum Waschen angewendet werden.

## Früchte und Samen.

*Amomum Granum paradisi.* Die Paradieskörner sind von Willert untersucht. Durch Destillation geben sie ungefähr 0,5 Proc. ihres Gewichts eines *flüchtigen Oels*, von hellgelber Farbe, das nach Campher und Serpentaria riecht, und einen durchdringenden und wärmenden Geschmack hat. Es ist in 9 Theilen wasserfreien Alkohols und auch ziemlich leicht in Wasser löslich. Aus den Paradieskörnern zieht Alkohol eine bedeutende Menge *Harz* und einen *Extractivstoff* aus, die durch Vermischen der Auflösung mit Wasser und Abdestilliren des Alkohols sich von einander trennen lassen, indem sich dabei das Harz abscheidet, dessen Menge 3,4 Proc. beträgt. Es ist dunkelbraun, weich und schmierig, delbst nachdem die letzten Antheile von flüchtigem Oel abdetilsslirt sind, und wird nicht fest. Es ist geruchlos, dagegen

aber besitzt es einen äusserst scharfen und brennenden Geschmack, der auf eine sehr beschwerliche Art mehrere Stunden lang anhält. Das im Wasser aufgelöste Extract beträgt nach dem Abdampfen 1,15 Proc.; es ist schwarzbraun, in Wasser mit Hinterlassung von Absatz auflöslich, fällt schwefelsaures Eisenoxydul schwarzgrün, Eisenchlorid dunkelbraun, Zinnchlorür braun und Bleizucker gelblich. — Der Rückstand der Samen enthält *Pflanzenschleim* in so grosser Menge, dass sie mit Wasser zu einer dicken Masse aufquellen, die sich nicht filtriren oder von der ungelösten Holzfaser trennen lässt. Diese beiden Substanzen betragen zusammen 83 Procent.

*Amomum repens.* Die Cardamomen haben mit den vorigen Samen eine sehr ähnliche Zusammensetzung. Die Cardamomen sind von Trommsdorff untersucht worden. Nach ihm besteht die ganze Frucht aus ¼ Schale und ¾ Kern, und die letzteren enthalten:

| | |
|---|---|
| Flüchtiges Oel . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 4,6 |
| Fettes Oel . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 10,4 |
| Stärke . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 3,0 |
| Pflanzenschleim, stickstoffhaltigen Extractivstoff enth. . | 1,8 |
| Gelben Farbstoff . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,4 |
| Ein pflanzensaures Kalisalz mit gelbem Farbstoff . . | 2,5 |
| Stärkeartige Pflanzenfaser . . . . . . . . . . . . | 77,3 |

Das flüchtige Oel ist der eigentlich wirksame Bestandtheil derselben. Es ist farblos, von angenehm durchdringendem Geruch, gleich den Cardamomen, schmeckt aromatisch brennend, und hat ein spec. Gewicht von 0,945. Von Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen und von Essigsäure wird es aufgelöst. Auch ist es in kaustischem Kali auflöslich. Mit Jod detonirt es nicht. Bei der Aufbewahrung wird es mit der Zeit gelb, aber dann entzündet es sich gleichwohl mit concentrirter Salpetersäure.

Die Cardamomen können nur schwierig mit Wasser ausgezogen werden, weil sie darin zu einer schleimigen Masse anschwellen, die nicht filtrirt werden kann. Aeltere Chemiker haben darin bis zu 12½ Procent eines scharfen und brennenden Harzes angegeben.

*Amygdalus communis.* Von den Mandeln gibt es zwei sehr bekannte Arten, nämlich die bitteren und die süssen, zwischen

zwischen denen kein anderer Hauptunterschied besteht, als dass die bitteren das, schon Bd. VI. pag. 641 beschriebene, blausäurehaltige, flüchtige Oel lieferen.

Die süssen Mandeln enthalten, nach der Analyse von Boullay:

| | |
|---|---|
| Fettes Oel | 54,0 |
| Zucker, nicht krystallisirbar | 6,0 |
| Gummi | 3,0 |
| Pflanzeneiweiss | 24,0 |
| Pflanzenfaser | 4,0 |
| Schalen | 5,0 |
| Wasser | 3,5 |
| Essigsäure | 0,5 |
| | 100,0 |

Die bitteren Mandeln enthalten nach Vogel's Analyse:

| | |
|---|---|
| Fettes Oel, durch Pressen erhalten | 28,0 |
| Zucker, nicht krystallisirbar | 6,5 |
| Gummi | 3,0 |
| Pflanzeneiweiss | 30,0 |
| Pflanzenfaser | 5,0 |
| Schalen | 8,5 |
| | 81,0 |

Der Verlust bestand in fettem Oel, welches in der gepressten Masse zurückblieb, in flüchtigem Oel und in Wasser. Es ging hieraus hervor, dass beide Mandelarten, mit Ausnahme des giftigen Oels, welches man aus den bitteren erhält, fast gleiche Zusammensetzung haben.

Seitdem hat man in den bitteren Mandeln eine eigenthümliche krystallisirende Substanz gefunden, die man *Amygdalin* genannt hat, und die darin zu 2½ bis 4 Procent und vielleicht in noch grösserer Menge enthalten ist. Diese Substanz wurde von Robiquet und Boutron-Charlard entdeckt, welche zugleich zeigten, dass, nachdem das Amygdalin aus den Mandeln ausgezogen ist, diese kein Bittermandelöl mehr geben, und umgekehrt, dass wenn dieses erhalten ist, kein Amygdalin mehr gefunden wird. Sie schlossen aus ihren Versuchen, das Bittermandelöl müsse ein

Product von der Zersetzung des Amygdalins sein, es sei also nicht fertig gebildet in den Mandeln enthalten. Als ausgepresste Bittermandelmasse mit Alkohol ausgekocht wurde, ohne dass sie vorher mit Wasser in Berührung gekommen war, so zog dieser, nebst etwas Fett und Zucker, das Amygdalin aus, und aus dem Rückstand konnte dann durch Destillation mit Wasser kein Bittermandelöl erhalten werden, selbst dann nicht, wenn die Masse mit dem zuvor ausgezogenen Amygdalin vermischt wurde. Hierauf nun bewiesen Liebig und Wöhler, dass es das frische, nicht coagulirte Eiweiss der Mandeln ist, welches die Eigenschaft besitzt, das Amygdalin in Bittermandelöl und verschiedene andere Producte zu zerlegen. Das Meiste, was ich hier von dem Amygdalin anführen werde, ist aus ihrer gemeinschaftlichen Arbeit, und einiges auch aus der von Robiquet und Boutron entnommen.

Die französischen Chemiker wandten folgende Methode zur Darstellung des Amygdalins an: Der grössere Theil des fetten Oels wird durch Pressen entfernt, das noch übrige durch Aether ausgezogen, und die Masse dann mit wasserfreiem Alkohol ausgekocht. Die erste Abkochung setzt nach dem Erkalten eine kleine Menge Amygdalin krystallisirt ab, die späteren aber nicht. Man vermischt die erhaltenen Auflösungen und destillirt sie im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz. Der erhaltene Syrup wird in ein hohes und schmales cylindrisches Gefäss gegossen, das 5 bis 6fache Volum reinen Aethers unter starkem Umschütteln zugemischt, und die Flüssigkeit dann stehen gelassen. Nach einigen Stunden scheidet sie sich in drei Lagen; die oberste ist klar und dünnflüssig, die mittlere, welche das Amygdalin enthält, sieht wie eine mit Kreide gemengte Flüssigkeit aus, und die unterste ist durchsichtig und bernsteingelb. Vermittelst eines Hebers nimmt man die beiden oberen Lagen ab. Die oberste besteht hauptsächlich aus Aether und enthält nur eine kleine Menge eines gelben, etwas scharfen Harzes aufgelöst. Die unterste Schicht ist eine wässrige Auflösung von unkrystallisirbarem Zucker. Man löst die mittlere Schicht in siedendem Alkohol auf. Beim Erkalten scheidet sich das Amygdalin in farblosen, kurzen, häufig in concentrischen Gruppen vereinigten Krystallnadeln ab.

Liebig und Wöhler schreiben folgende Bereitungsmethode vor: Die Mandeln werden möglichst fein gestossen, durch starkes Pressen, ohne Anwendung von Wärme oder Wasser, vom grössten Theil des fetten Oels befreit, die Masse 2 bis 3 Mal mit Alkohol von 94 bis 93 Procent ausgekocht, die Flüssigkeit durch ein Tuch geseiht und der Rückstand ausgepresst. Aus der trüben Flüssigkeit lagert sich meistens noch etwas fettes Oel ab, welches man abnimmt; man erhitzt sie alsdann aufs Neue und sucht sie durch Filtriren klar zu erhalten. Schon jetzt setzt sie, bei mehrtägigem Stehen an einem kühlen Ort, einen Theil des Amygdalins in kleinen Krystallen ab, der grössere Theil aber bleibt gelöst. Man destillirt daher die Flüssigkeit so weit ab, dass etwa ¼ oder ⅙ ihres ursprünglichen Volumens bleibt, lässt den Rückstand erkalten und vermischt ihn mit seinem halben Volumen Aether. Hierdurch wird alles Amygdalin niedergeschlagen. Den erhaltenen Brei von feinen Krystallen sammelt man auf einem Filter, und presst ihn zwischen Löschpapier, das man zuweilen erneuert, so stark wie möglich aus; denn den Krystallen hängt stets eine nicht unbedeutende Menge fetten Oels hartnäckig an, welches von dem Papier eingesogen wird. Um das Amygdalin gänzlich davon zu befreien, wird es in einer Flasche mit Aether geschüttelt, auf ein Filtrum gebracht, und so lange mit Aether gewaschen, bis ein Tropfen, auf einer Wasserfläche verdunstet, keine Oelhaut mehr hinterlässt. Um es rein von Papierfasern zu erhalten, wird es wieder in siedendem Alkohol gelöst, aus dem es beim Erkalten in blendend weissen, perlmutterglänzenden Schuppen fast gänzlich auskrystallisirt.

Wenn man zur Ausziehung der Bittermandelmasse gewöhnlichen Weingeist von 80 bis 84 Procent anwendet, so löst sich mit dem Amygdalin sehr viel unkrystallisirbarer Zucker auf, welcher durch den Aether theilweise mitgefällt wird; wendet man keinen Aether an, sondern lässt aus der abfiltrirten Flüssigkeit das Amygdalin von selbst krystallisiren, so verliert man in der zurückbleibenden schleimigen Mutterlauge wenigstens ¼ vom Amygdalin.

Später haben Liebig und Wöhler die Darstellung des Amygdalins darin abgeändert und verbessert, dass sie den mit demselben ausgezogenen Zucker durch Gährung zer-

stören. Man destillirt von der durch Auskochen der Mandelmasse erhaltenen Auflösung den Alkohol ganz ab, mit der Vorsicht, dass die zurückbleibende syrupartige Masse zuletzt nicht zu heiss werde, verdünnt dieselbe mit Wasser, mischt etwas gute Hefe hinzu, und stellt das Gefäss an einen warmen Ort. Nachdem die ziemlich lebhafte Gährung aufgehört hat, filtrirt man die Flüssigkeit, verdunstet sie zur Syrupsconsistenz und mischt Alkohol hinzu. Dadurch wird das Amygdalin als ein weisses, fein krystallinisches Pulver so gut wie vollständig niedergeschlagen. Man presst es aus und reinigt es durch Auflösen in siedendem Alkohol.

Das Amygdalin hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt in farblosen kurzen Nadeln oder Schuppen; es hat keinen Geruch, und einen schwach bitteren, hintennach bittermandelartigen Geschmack. Es ist nicht flüchtig, es schmilzt nicht beim Erhitzen, sondern bläht sich unter Zersetzung auf, riecht dabei nach gebranntem Zucker und bittermandelartig und gibt ammoniakhaltige Destillationsproducte. In Wasser ist es leicht löslich, und verbindet sich damit in zwei Proportionen zu Hydrat. Kalter wasserfreier Alkohol löst fast nichts davon auf, von kochendem aber wird es aufgelöst, und beim Erkalten krystallisirt es damit chemisch verbunden. Nach Denk soll es ungefähr ein gleiches Gewicht Alkohol aufnehmen, welcher aber in der Luft allmälig abdunstet. Von 94 bis 95procentigem Alkohol wird es besser als von wasserfreiem aufgelöst, aber auch dieser behält nach dem Erkalten nicht mehr als $^1/_{240}$ seines Gewichts aufgelöst.

Wird Wasser bei ungefähr $+ 40^0$ mit Amygdalin gesättigt, so krystallisirt beim Erkalten das Hydrat in durchsichtigen Prismen, welche, gewöhnlich von einem gemeinschaftlichen Mittelpunkt ausgehend, ziemlich voluminöse Gruppen bilden. An der Luft werden diese Krystalle unklar, indem sie einen Theil ihres Wassers verlieren; bei $+ 120^0$ verlieren sie den ganzen Gehalt. Dieses Hydrat besteht aus 89,43 Th. Amygdalin und 10,57 Th. Wasser. In einer Evaporationsglocke über Schwefelsäure verliert es $^1/_3$ oder 3,52 des Wassers. Das hierbei zurückbleibende Hydrat wird auch beim Erkalten einer im Sieden gesättigten Lösung von Amygdalin in 80procentigem Alkohol krystallisirt erhalten.

Trockenes Chlorgas ist ohne Wirkung auf wasserfreies

Amygdalin, aber in dem feuchten Gase schwillt es auf und verwandelt sich in ein weisses, in Wasser und Alkohol unlösliches Pulver, welches nicht weiter untersucht ist. Destillirt man Amygdalin mit Salpetersäure, so bildet sich Benzoësäure und in den Destillationsproducten findet man Bittermandelöl. Mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure destillirt, liefert es $^3/_4$ von seinem Gewicht an Bittermandelöl, ausserdem Kohlensäure, Benzoësäure und Ameisensäure, und die Säure in der Retorte enthält Ammoniak. Erwärmt man eine Auflösung von Amygdalin mit übermangansaurem Kali, so findet rasch eine gegenseitige Zersetzung statt, es bildet sich ein Niederschlag von Superoxydhydrat, und die entfärbte, neutral gebliebene Flüssigkeit enthält benzoësaures und cyansaures Kali. Von Alkalien wird das Amygdalin im Sieden, unter Entwickelung von Ammoniak, in eine eigenthümliche Säure verwandelt.

Das Amygdalin ist von Henry und Plisson, welche seiner Zusammensetzung ziemlich nahe kamen, und nachher von Liebig und Wöhler analysirt worden. Nach diesen besteht es aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 52,827 | — | 40 | — | 52,976 |
| Wasserstoff | 5,900 | — | 54 | — | 5,835 |
| Stickstoff | 3,069 | — | 2 | — | 3,069 |
| Sauerstoff | 38,204 | — | 22 | — | 38,135 |

Sein Atomgewicht ist 5771,465. Nach diesem Atomgewicht verbindet sich 1 Atom Amygdalin in seinen Hydraten mit 4 und mit 6 Atomen Wasser. Sowohl das hohe Atomgewicht, als die vielen Sauerstoff-Atome und die ungewöhnlich grosse Atomen-Anzahl von Wasser, welche verhältnissmässig davon aufgenommen werden und keine Submultipla von der Anzahl der Sauerstoff-Atome im Amygdalin sind, scheinen anzudeuten, dass das Amygdalin nicht als ein zusammengesetztes organisches Atom der ersten Ordnung zu betrachten sei, sondern wahrscheinlich eine Verbindung von zweien oder mehreren derselben ist, und wahrscheinlich Benzoylwasserstoff als einen der Bestandtheile enthält.

*Amygdalinsäure.* Diese Säure ist von Liebig und Wöhler entdeckt worden. Sie wird gebildet, wenn eine

Lösung von Amygdalin in Wasser mit einer stärkeren Salzbasis behandelt wird. Es entsteht dabei nichts weiter, als Amygdalinsäure, die sich mit der Basis verbindet, und Ammoniak, welches entweicht. Zu ihrer Bereitung wandten sie vorzugsweise Barythydrat an. Nach viertelstündigem Kochen ist die Ammoniakbildung beendigt. Die Baryterde wird mit Schwefelsäure genau ausgefällt, und die filtrirte saure Flüssigkeit im Wasserbade zur Trockne verdunstet. Die Säure bleibt als eine farblose, durchsichtige, gummiähnliche Masse zurück. In der Luft zerfliesst sie, in der Wärme zeigt sie nach einiger Zeit Spuren von Krystallisation. Sie schmeckt sauer, röthet Lackmus, ist in wasserfreiem Alkohol unlöslich, etwas löslich in wässrigem, und unlöslich in Aether. Mit Mangansuperoxyd erhitzt, wird sie nicht verändert, wird aber noch Schwefelsäure hinzugesetzt, so erhält man Benzoylwasserstoff, Ameisensäure und Kohlensäure. Dieselben Producte werden bei gleicher Behandlung ihrer Salze erhalten. Die Zusammensetzung der Amygdalinsäure wurde von L. und W. durch die Analyse des Barytsalzes bestimmt. In diesem Salz fanden sie:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 45,335 | — | 40 | — | 45,519 |
| Wasserstoff | 5,029 | — | 52 | — | 4,814 |
| Sauerstoff | 36,458 | — | 24 | — | 35,466 |
| Baryterde | 14,199 | — | 1 | — | 14,178 |

Sein Atomgewicht ist 6738,829. Hieraus wurde für die Säure folgende Zusammensetzung berechnet:

| | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 40 | — | 52,879 |
| Wasserstoff | 52 | — | 5,615 |
| Sauerstoff | 24 | — | 41,508 |

Ihr Atomgewicht ist 5781,549. Ihre Sättigungscapacität 1,729 oder 1/24 ihres Sauerstoffgehalts. L. und W. haben durch genaue Versuche bewiesen, dass 1 Atomgew. Amygdalin und 2 Atomgewichte Wasser mit Barythydrat 1 Atomgewicht amygdalinsauren Baryt und 1 Doppelatom Ammoniak hervorbringen. Diese Thatsache enthält die Controle der Analysen dieser Verbindungen und der darnach gemachten Berechnung ihrer Atomgewichte; denn

| | | |
|---|---|---|
| von 1 Atom Amygdalin | = | $40C + 54H + 2N + 22O$ |
| abgezogen $NH^3$ | = | $6H + 2N$ |
| bleiben | = | $40C + 48H + 22O$ |
| hierzu 2 Atome Wasser | = | $4H + 2O$ |
| entsteht 1 At. Amygdalinsäure | = | $40C + 52H + 24O$ |

Es ist leicht einzusehen, dass man sich von der gegenseitigen Vertheilung der Bestandtheile im Amygdalin und in der Amygdalinsäure mehrere Vorstellungen machen kann. L. und W. stellen vorschlagsweise folgende Meinung auf: Das Amygdalin nämlich könne bestehen aus:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Doppelatom Cyanwasserstoffsäure | = | $2C + 2H + 2N$ |
| 1 At. eines eigenen Körpers | = | $38C + 52H + 22O$ |
| 1 Atom Amygdalin | = | $40C + 54H + 2N + 22O$ |

Wenn dann die Cyanwasserstoffsäure, durch Zutritt von 2 At. Wasser, unter dem Einfluss einer Salzbasis in 1 Doppelatom Ammoniak und 1 At. Ameisensäure, die mit dem angenommenen eigenen Körper verbunden bleibt, verwandelt wird, so findet man, dass die wasserhaltige Amygdalinsäure besteht aus:

| | | |
|---|---|---|
| 1 Atom Ameisensäure | = | $2C + 2H + 3O$ |
| 1 Atom von | = | $38C + 52H + 22O$ |
| 1 At. wasserhaltige Amygdalinsäure | = | $40C + 54H + 25O$ |

Allein dies setzt voraus, dass bei der Vereinigung mit Basen 1 Atom Wasser auf Kosten der Bestandtheile des angenommenen Körpers abgeschiede werden, was also nicht in beiden Fällen dasselbe ist. Dieser Umstand ist nicht günstig für die versuchte Erklärung, aber wahrscheinlich wird man in Zukunft das Richtige treffen, daran erkennbar, dass dann alle Schwierigkeiten verschwinden.

Die Amygdalinsäure gibt mit den meisten Basen lösliche Salze. Nur das *Barytsalz* ist bis jetzt untersucht. Seine Bereitung wurde bereits oben erwähnt; die überschüssige Baryterde wird dabei durch Kohlensäure gefällt und nach stärkerer Concentrirung der Flüssigkeit durch Abdampfen abfiltrirt. Diese wird nachher im Wasserbade abgedampft.

Das Salz krystallisirt nicht, sondern trocknet zu einer gummiähnlichen Masse ein, die bei + 140° Wasser verliert, und dabei milchweiss, porzellanähnlich wird. Sie ist nun leicht zu pulvern, in der Luft zieht sie wieder 7 Procent Feuchtigkeit an. Das Salz lässt sich bis zu + 190° ohne Zersetzung erhitzen. *Amygdalinsaures Bleioxyd* wird durch wechselseitige Zersetzung gefällt; beim Auswaschen aber löst sich viel auf, und das Ungelöste enthält nach dem Trocknen viel kohlensaures Bleioxyd. *Amygdalinsaures Silberoxyd* ist auflöslich, die Lösung fängt bald an, metallisches Silber abzusetzen und nach Ameisensäure zu riechen.

Das Eiweiss, sowohl der bitteren als der süssen Mandeln, hat die Eigenschaft, das in Wasser aufgelöste Amygdalin in Bittermandelöl, Blausäure und mehrere andere Stoffe zu verwandeln. Diese Eigenschaft besitzt nicht das Eiweiss aus Erbsen und Bohnen, nicht das aus frischen Pflanzensäften oder Eiern, nicht das Lab vom Kälbermagen, nicht Hefe, nicht Diastas. Da das Eiweiss der Mandeln dieselben allgemeinen Eigenschaften wie anderes Pflanzeneiweiss besitzt, so konnte man wohl vermuthen, dass es hier von einer anderen Substanz begleitet sei, welche, ähnlich dem Verhalten des Diastas zur Stärke, in sehr geringer Menge diese Wirkung auf Amygdalin ausübe. Allein Liebig und Wöhler extrahirten ausgepresste Masse von süssen Mandeln mit Aether, lösten dann das Eiweiss mit Wasser auf, fällten ersteres durch Alkohol und lösten es, nach dem Auswaschen mit Alkohol, in Wasser auf; und auch nun besass es die Eigenschaft, Amygdalin in Bittermandelöl zu verwandeln. Diese Eigenschaft verlor es aber gänzlich, wenn seine Auflösung bis zum Coaguliren erhitzt wurde. Aus diesem Grunde betrachten sie dieses Pflanzeneiweiss als eine eigenthümliche Art und bezeichnen es mit dem ihm schon früher beigelegten Namen Emulsin. 1 Theil davon verwandelt mehr als 10 Th. Amygdalin in Bittermandelöl. Sie vergleichen diese Wirkung mit der der Hefe auf den Zucker, so wie mit der des Diastas auf Zucker, sie halten sie nämlich für eine katalytische Wirkung. Sie tritt zwar augenblicklich ein, aber zur Beendigung ist eine gewisse Zeit erforderlich. Daher kann man aus einer frisch bereiteten Bittermandel-Emulsion das Eiweiss durch Alkohol ausfällen und aus der

abfiltrirten Flüssigkeit durch Abdampfen Amygdalin erhalten; nach einigen Stunden aber gelingt dies nicht mehr und alles Amygdalin ist zerstört. Aus diesem Grunde bekommt man auch weniger Bittermandelöl, wenn man die Mandelkleie nach der Vermischung mit Wasser sogleich der Destillation unterwirft, denn das Eiweiss gerinnt, bevor es alles Amygdalin zersetzen kann. Man bekommt fast gar kein Oel, wenn man die Mandelkleie in bereits siedendes Wasser fallen lässt. Bei seiner Bereitung ist es daher am besten, das Gemenge vor der Destillation 5 bis 6 Stunden lang bei einer Temperatur zwischen + 40° und 50° stehen zu lassen. Diese Zersetzung erfordert ausserdem eine gewisse Menge Wasser, denn sie hört auf, sobald die Flüssigkeit mit Bittermandelöl gesättigt ist, und von diesem scheidet sich nichts sichtbar ab. Mit kaltem Alkohol lässt sich aus Bittermandelkleie alles Amygdalin ausziehen, und durch nachherige Behandlung mit Wasser eine Auflösung von Emulsin erhalten, welche Amygdalin in Bittermandelöl verwandelt; wird aber die Masse mit dem Alkohol gekocht, so findet man nachher im Rückstand die katalytische Kraft vernichtet. Aus diesem Grunde glückte es Robiquet und Boutron nicht, mit diesem Rückstand und Amygdalin Bittermandelöl zu erzeugen.

Durch Anwendung von reinem Emulsin und reinem Amygdalin gelang es L. und W. zu beweisen, dass Bittermandelöl und Cyanwasserstoffsäure nicht die einzigen Producte sind, die hierbei gebildet werden. Es entsteht hierbei auch ein krystallisirender, mit Hefe gährungsfähiger Zucker, der alle Eigenschaften des Rohrzuckers hat, so wie Ameisensäure. Auch fanden sie Gummi, und das Emulsin schien zerstört zu sein, wenigstens wirkte nachher der Rückstand nicht mehr auf neues Amygdalin. Hierbei kann jedoch erinnert werden, dass zufolge ihrer Darstellungsmethode des Emulsins, dieses Gummi aus den Mandeln, so wie vielleicht noch andere in Wasser lösliche, in Alkohol aber unlösliche Bestandtheile der Mandeln enthalten haben müsse, so dass, wie sie selbst bemerken, das Resultat dieser Zersetzung nicht ganz rein ist.

Sie haben gezeigt, dass bei diesem katalytischen Prozess 1 Atom Amygdalin zerlegt werden kann in:

| | | |
|---|---|---|
| 2 Atome Cyanwasserstoffsäure | = | 2N + 2C + 2H |
| 2 Atome Benzoylwasserstoff | = | 28C + 24H + 4O |
| 1 Atom Rohrzucker | = | 6C + 10H + 5O |
| 2 Atome Ameisensäure | = | 4C + 4H + 6O |
| 7 Atome Wasser | = | 14H + 7O |
| 1 Atom Amygdalin | = | 2N + 40C + 54H + 22O |

Diese Zusammenstellung ist von dem höchsten Interesse, indessen, wenn auch das Eiweiss hierbei zerstört wird, so fragt es sich, was aus seinem Stickstoff wird. Es bleibt also bei diesem merkwürdigen Vorgang noch Einiges aufzuklären übrig.

Nach Liebig's und Wöhler's Versuchen geben 100 Theile Amygdalin 47 Th. blausäurehaltiges Bittermandelöl, welche 5,9 Th. Blausäure enthalten. Auf diese Thatsache haben sie vorschlagsweise eine Vorschrift zur Bereitung des zum inneren Gebrauch als Arzneimittel bestimmten Bittermandelwassers gegründet, darin bestehend, dass man mit 2 Drachmen süssen Mandeln und der nöthigen Menge Wassers 1 Unze Mandelmilch bereiten und darin 17 Gran Amygdalin auflösen soll.

*Amygdalus persica.* Siehe Prunus.

*Anacardium longifolium (orientale).* Die Frucht besteht aus einer bohnenförmigen Nuss von grauer Farbe und wird mitunter gegessen. Ich führe sie hier wegen des merkwürdigen Saftes an, der in der Schale, in eigenen Zellen, enthalten ist. Er ist braungelb, dick und zähe, aber klar, schmeckt scharf und brennend, wie ranziges Fett, und wird an der Luft schwarz. Auf Leinen oder Baumwolle gestrichen, macht er einen unvertilgbaren schwarzen Flecken, ungefähr so wie der Saft von *Rhus radicans*, und er wird desshalb in Ostindien zum Drucken von Namen auf Leinen und Baumwolle, und bisweilen auch zum Cattundrucken gebraucht.

*Anisum sativum.* Der Anis ist von Brandes untersucht. Als Anis mit kochendheissem Alkohol ausgezogen und diese Auflösung erkalten gelassen oder abdestillirt wurde, setzten sich 0,125 Proc. eines mit Blattgrün vermischten, krystallinischen Fettes ab. Bei weiterer Abdampfung dieser Auflösung setzten sich 3,55 Procent eines grünen, fetten Oels

ab, dessen Geschmack und Geruch verriethen, dass es mit flüchtigem Anisöl verunreinigt war. Dieses Oel hat die Consistenz von Butter; es löst sich leicht in Alkohol (mit Hinterlassung eines geringen braunen Rückstandes, vielleicht Extractabsatz, den Brandes Harz nennt, gemengt mit äpfelsaurem Kalk und äpfelsaurem Kali, 0,175); von kaustischen Alkalien wird es verseift, dabei abersetzt sich eine weisse, noch nicht untersuchte, flockige Substanz ab. Die nach dem Absetzen des Oels übrig bleibende Auflösung gab ein braunes, in Wasser lösliches Extract. Wasserfreier Alkohol nahm daraus eine geringe Spur von Harz auf (0,15), mit sauren Salzen von Aepfelsäure und Essigsäure mit Kalkerde 0,4. Was wasserfreier Alkohol nicht auflöste, war in Wasser vollkommen auflöslich. Aus dieser concentrirten Auflösung fällte Alkohol 0,65 Procent einer grauen, flockigen Masse, die sich beim Trocknen schwärzte und zu den in Alkohol unlöslichen, stickstoffhaltigen Materien gehörte. Beim Erhitzen gab sie Ammoniak, war in Wasser mit brauner Farbe leicht auflöslich, welche Auflösung wenig schmeckte, stark schäumte, und von salpetersaurem Silberoxyd, von Bleizukker, und sehr stark von Galläpfelinfusion gefällt wurde. Die mit Alkohol gefällte hellbraune Auflösung gab nach dem Abdampfen einen mit Extractivstoff gemengten, nicht krystallisirenden Zucker, 1,0, der mit Hefe leicht in Gährung überging. Der mit Alkohol ausgezogene Anis wurde mit Wasser gekocht, das Decoct zum Extract abgedampft, dieses in einer sehr geringen Menge Wassers aufgelöst und so lange mit Alkohol vermischt, als dieser noch etwas abschied. Hierbei wurde eine Substanz niedergeschlagen, die nach dem Trocknen dunkelbraun und hart war, einen glasigen Bruch, keinen Geruch und einen faden Geschmack hatte. Es war Gummi, verunreinigt durch eine sehr geringe Einmengung von phosphorsaurem Kalk und äpfelsaurem Kali, und betrug 6,5 Proc. Die durch Alkohol gefällte Auflösung des Wasserextracts setzte beim langsamen Abdampfen saures äpfelsaures Kali in kleinen körnigen Krystallen ab, 1,0 Proc., und gab nach dem Eintrocknen 6,5 einer braunen, säuerlichsalzig, etwas bitter und scharf schmeckenden Masse, die in der Luft feucht wurde, in wasserfreiem Alkohol und Aether unlöslich, aber in Spiritus auflöslich war. Iher Auflösung in Wasser

wurde nicht von Quecksilberchlorid gefällt; vollständig aber von salpetersaurem Quecksilberoxydul und von Bleiessig, und in braunen Flocken von salpetersaurem Silberoxyd und von Kupfervitriol. Auch stark von Galläpfelinfusion. Diese Masse war offenbar ein Gemenge von Extractivstoff, von einer durch Gerbsäure fällbaren Substanz, wie z. B. stärkeartigem Gummi, und von Salzen, die nicht abgeschieden waren. Aus dem mit Wasser ausgekochten Anis zog Salzsäure phosphorsauren Kalk und ein von etwas Extractivstoff braunes, pflanzensaures Kalksalz aus, zusammen 1,97, wovon 1,35 phosphorsaurer Kalk war. Die mit Salzsäure behandelte Masse wurde mit einer kochenden, schwachen Kalilauge ausgezogen, worauf 35,9 Procent unlöslicher Pflanzenfaser zurückblieben. Aus der Auflösung in Kali fällte Essigsäure bei genauer Neutralisation 8,6 Proc. einer, nach dem Trocknen dunkelbraunen Substanz, von fadem, hintennach etwas zusammenziehendem Geschmack, die in Wasser, Alkohol, Aether und Säuren unlöslich, aber in kaustischem Kali und in heissem kohlensauren mit braungelber Farbe auflöslich war. Brandes nennt dieselbe Anis-Ulmin, und hält sie für eine eigenthümliche Substanz. Da sich bei dieser ganzen Analyse kein Pflanzeneiweiss fand, so muss es, vielleicht mit Extractabsatz gemengt, in dieser Substanz enthalten sein. — Die mit Essigsäure gefällte Flüssigkeit hinterliess, nach dem Abdampfen und Behandeln mit Alkohol, 2,9 Proc. einer nach dem Trocknen rothbraunen, geruch- und geschmacklosen, in Wasser leichtlöslichen Substanz, deren Auflösung von Galläpfelinfusion schwach, aber stark von Bleiessig gefällt wird. Sie ist ein bei der Analyse in seinen Eigenschaften veränderter Stoff, da er, zuerst in Wasser unauflöslich, nachher in demselben auflöslich wurde, und rührt vielleicht von Stärke her. Ihn mit Brandes Gummoin zu nennen, würde, unter einem unbestimmten Namen, unvollständig gekannte Substanzen als gekannt zusammengestellt sein, was immer unrichtig ist. Im Uebrigen enthält der Anis unorganische Salze, Kieselerde und Eisenoxyd 3,5, flüchtiges Oel 3,0, Wasser 23,0, (Ueberschuss 1,56). Ich habe die Analyse vom Anis etwas ausführlicher angeführt, da ich glaube, dass sie im Allgemeinen ein Bild von der Zusammensetzung der Samen vieler Umbellaten, die wegen ihres

Gehalts an flüchtigem Oel in der Haushaltung oder der Medicin Anwendung haben, geben kann.

*Apium petroselinum.* Der Petersiliensamen ist von Rump analysirt worden. Er fand darin:

| | |
|---|---|
| Flüchtiges Oel | 1,38 |
| Eine schleimige, in Alkohol lösliche Substanz | 7,08 |
| Extractivstoff | 3,50 |
| Elaïn | 5,62 |
| Stearin | 16,50 |
| Schleim, Extractivstoff, Gummi, Stärke mit Kalkerdesalzen von Aepfelsäure, Phosphorsäure u. Schwefelsäure | 6,90 |
| Eiweiss mit phosphorsaurer Kalkerde | 3,00 |
| Pflanzenfaser | 48,50 |
| | 82,48 |

Nach dem Verbrennen blieben von diesem Samen 6,5 Procent Asche zurück, welche die gewöhnlichen Bestandtheile enthielt.

*Areca Catechu.* Die Frucht von diesem Baume ist neuerlich als eine an Gerbsäure vorzüglich reiche Substanz in den Handel gekommen. Sie ist von Morin untersucht, der fand, dass Alkohol sehr viel *Gerbsäure*, nebst *Galläpfelsäure*, *Gerbsäureabsatz*, etwas *essigsaures Ammoniak*, und eine kleine Menge *fetten Oels* daraus aufnimmt. Zugleich enthält diese Auflösung einen Stoff, der nach Ausfällung mit Bleizucker aufgelöst bleibt und, nach Wegnahme des Bleioxyds durch Schwefelwasserstoff, nach dem Abdampfen als ein trocknes Extract zurückbleibt. Seine Auflösung in Wasser wird von Galläpfel-Gerbsäure stark gefällt, obgleich sie von Gerbsäure der Frucht selbst nicht gefällt wird, die im Uebrigen zwar die Eisensalze schwärzt, und die Leimauflösung, nicht aber das weinsaure Antimonoxydkali fällt. Aether zieht aus dieser Frucht ein farbloses, aus Stearin und Elaïn gemengtes, fettes Oel aus. Wasser zieht, nach Einwirkung des Alkohols, ein Gummi aus, welches mit Salpetersäure Schleimsäure gibt. Im Uebrigen enthält diese Frucht etwas flüchtiges Oel, oxalsauren Kalk, unorganische Salze, Pflanzenfaser, Eisenoxyd und Kieselerde.

*Avena sativa*. Der Hafer ist hinsichtlich seiner Zusammensetzung weniger gut untersucht, als die anderen Getreidearten. Vogel fand, dass 100 Th. Hafer 66 Th. Mehl und 34 Th. Kleie geben. Das Mehl enthält:

| | |
|---|---|
| Fettes grüngelbes Oel . . . . . . . . . . . . | 2,0 |
| Bitteres Extract und Zucker . . . . . . . . . . | 8,25 |
| Gummi . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 2,5 |
| Eine graue Substanz, mehr dem coagulirten Pflanzeneiweiss, als Pflanzenleim ähnlich . . . . . . | 4,30 |
| Stärke . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 59,0 |
| Feuchtigkeit (und Verlust) . . . . . . . . . . | 23,95 |

In der Asche des Hafers fand Schrader: Kieselerde, kohlensauren Kalk, kohlensaure Talkerde, Thonerde, Manganoxyd und Eisenoxyd.

*Berberis vulgaris*. Die Säure im Safte der Berberitzenbeeren ist, nach Scheele, Aepfelsäure, fast gänzlich frei von Citronensäure.

*Bromelia Ananas*. Nach Adet enthält der Saft der Ananas: Zucker, Gummi, freie Aepfelsäure, Citronensäure und Weinsäure.

*Cannabis sativa*. Nach der Untersuchung von Bucholz enthält der Hanfsamen: *fettes Oel* 19,1 Proc.; dasselbe wurde durch Auspressen erhalten, wobei ein Theil zurückblieb, der durch Auskochung der ausgepressten Masse mit Wasser abgeschieden wurde. Aus dieser Masse löst Wasser Pflanzeneiweiss auf, und lässt Oel zurück, wodurch sich eine milchige Flüssigkeit bildet, die beim Kochen coagulirt. Nach Abzug des eingeschlossenen, durch Aether ausziehbaren Oels, beträgt das *Pflanzeneiweiss* 24,7 Procent. Aus der coagulirten Flüssigkeit erhält man ein Extract, welches von Alkohol in 9,0 *braunes Gummi* und 1,6 mit Zucker gemengtes, *bitteres Extract* zerlegt wird. Aus dem mit Wasser ausgezogenen Rückstand zieht Alkohol ein braunes, *hartes Harz* aus, 1,6. Unlöslich bleiben zurück Pflanzenfaser, Hülsen und Schalen 43,3 (Verlust 0,7).

*Capsicum annuum*. Der spanische Pfeffer ist von Bucholz und Braconnot untersucht worden. Der erstere fand darin:

| | |
|---|---|
| Wachs | 7,6 |
| Scharfes, weiches Harz | 4,0 |
| Bitteres, schwach aromatisches Extract | 8,6 |
| Extract mit etwas Gummi | 21,0 |
| Gummi | 9,2 |
| Pflanzeneiweiss | 3,2 |
| Faser | 28,0 |
| Wasser | 12,0 |
| (Verlust) | 6,4 |

Braconnot stellte seine Analyse mit der vom Samen und den Stengeln befreiten Samenhülse, dem Pericarpium, an. Alkohol zieht daraus einen scharfen Stoff nebst Wachs, eine stickstoffhaltige Materie und etwas Chlorkalium aus. Beim Abdampfen des Alkohols scheidet sich das Wachs ab, durch einen hartnäckig anhängenden Farbstoff roth gefärbt, 9,0 Procent, und aus dem dann zur Extractdicke abgedampften Rückstand zieht Aether den scharfen Stoff des Pfeffers aus, 1,9 Proc. betragend. Wird diese Auflösung abgedampft, so bleibt eine gelbbraune oder rothbraune weiche Substanz zurück, ähnlich einem Oel oder einem weichen Harz, von anfangs schwach balsamischem Geschmack, der nachher in ein unerträgliches und plagendes Brennen übergeht, und wovon das Gefühl noch eine Zeit lang in der ganzen Mundhöhle anhält. Diesen scharfen öl- oder harzähnlichen Stoff hat man Capsicin genannt. Beim Erwärmen wird es dünnflüssig, und beim stärkeren Erhitzen raucht es; ein Gran davon, in einem gewöhnlich grossen Zimmer erhitzt, ertheilt der Luft durchgängig die Eigenschaft, zum Husten und Niesen zu reizen. Lange dem Sonnenlichte und der Luft ausgesetzt, erhärtet es; von Chlor wird es gebleicht. In Wasser ist es etwas auflöslich, zumal in Vermischung mit den übrigen Bestandtheilen des Pfeffers, und ertheilt dieser Auflösung seine brennende Schärfe. Von Alkohol, Aether, Terpenthinöl und kaustischem Kali wird es leicht mit rothbrauner Farbe aufgelöst. Mit Baryterde fällt es als eine unlösliche Verbindung, von scharfem Geschmack, nieder. In Essig ist es etwas auflöslich. — Der in Aether unlösliche Theil des Alkohol-Extracts besteht aus einer geringen Menge einer in Wasser löslichen, stickstoffhaltigen Materie mit etwas Chlorkalium. Der mit Alkohol ausgezogene Pfeffer gibt an ko-

chendes Wasser Gummi, eine gewisse Menge der eben genannten Materie und ein Kalisalz ab. Die durch Abdampfen concentrirte Flüssigkeit setzt, mit Alkohol vermischt, 6,0 Procent einer gallertartigen Substanz ab, die in allen ihren Verhältnissen der später von Braconnot entdeckten Verbindung von Pectinsäure mit Kali gleicht. Aus der mit Alkohol gefällten, von diesem befreiten und mit Wasser verdünnten Flüssigkeit schlägt Bleizucker citronensaures Bleioxyd nieder, worauf sich, nach Ausfällung des überschüssigen Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff und Abdampfung der Flüssigkeit, aus dem Rückstande durch Alkohol essigsaures Kali ausziehen lässt. Dabei bleiben 5,0 einer eigenen, der zuvor erhaltenen ähnlichen, stickstoffhaltigen Materie zurück, die braune Farbe, glasigen Bruch und mit Tischlerleim Aehnlichkeit hat. Bei der Destillation gibt sie eine saure Flüssigkeit, aus der Kali Ammoniak entwickelt; ihre Auflösung in Wasser trübt sich bald und riecht faul; von Bleiessig und von Gerbsäure wird sie vollständig, von salpetersaurem Silber, schwefelsaurem Eisen und Barytwasser nur unvollständig gefällt. Nach Braconnot entsprach das vom Alkohol aufgenommene essigsaure Kali 6,0 citronensaurem Kali. Unlösliches Skelett 67,8, phosphorsaures Kali und Chlorkalium (nebst Verlust) 3,4. Als die Samenhülse, ohne vorhergegangene Behandlung mit Alkohol, mit Wasser gekocht, und das Wasserextract dann mit Wasser behandelt wurde, so blieben 9 Proc. einer braunen, gelatinösen, der halbgekochten Stärke ähnlichen Substanz zurück, die in kochendheissem Wasser sehr bedeutend aufquoll, von Säuren nicht aufgelöst, von Jod nicht gebläut, von Chlor nicht gebleicht, von Kali aufgelöst und von Säuren in braunen, gallertartigen Flocken gefällt wurde. Braconnot nimmt diese, in der erwähnten Analyse nicht mit aufgenommene Substanz, als einen besonderen Bestandtheil, unter dem Namen Matière féculente, an, welche den Verlust von 9 Proc. in der Analyse deckt. Sie ist offenbar nichts Anderes als, durch Extractabsatz verunreinigte Pectinsäure.

*Carum Carvi.* Der Kümmel ist von Trommsdorff analysirt worden, welcher darin fand:

| | |
|---|---|
| Flüchtiges Oel . . . . . . . . . . . . . . . | 0,44 |
| Wachs . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 1,50 |

Grünes

| | |
|---|---|
| Grünes Oel | 7,00 |
| Harz | 0,30 |
| Gerbsäure, eisengrünende | 8,00 |
| Schleimzucker mit pflanzensauren Salzen von Kali und Kalkerde | 2,00 |
| Schleim mit phosphorsaurem Kali und anderen Salzen, gefällt aus dem Decoct mit Alkohol | 4,00 |
| Saure äpfelsaure Kalkerde | 3,00 |
| Pflanzenfaser | 70,00 |
| Wasser und Verlust | 3,76 |
| | 100,00 |

Das flüchtige Oel ist bereits Bd. VI. pag. 619 angeführt worden.

Das Wachs wird aus dem Aetherextract erhalten, wenn man es mit Alkohol behandelt, worin sich Harz mit Zurücklassung des Wachses auflöst. Es ist weissgrün, schmilzt bei + 112° zu einem grünen Liquidum, erhält nach dem Erstarren seine frühere Farbe wieder, brennt mit klarer, rusender Flamme, löst sich in kochendem wasserfreien Alkohol und fällt beim Erkalten daraus wieder nieder. Von kaltem Aether, Terpenthinöl und kaustischem Kali wird es leicht aufgelöst.

Das grüne Oel wird nach Erschöpfung der Samen mit Aether durch Ausziehung derselben mit Alkohol und Behandlung des Alkoholextracts mit Wasser, wobei das Oel zurückbleibt, gewonnen. Es ist grüngelb, dickflüssig, schmeckt und riecht fettig, verbrennt mit rauchender Flamme ohne Rückstand. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, fetten und flüchtigen Oelen. Durch Chlor wird es gebleicht, und seine Lösung in Alkohol wird durch Chlorwasser farblos gefällt. Es wird von Schwefelsäure, aber nicht von Chlorwasserstoffsäure aufgelöst. Kaustisches Ammoniak löst es leicht, kaustisches Kali aber erst beim Kochen auf.

Das Harz, welches durch Alkohol aus dem Aetherextract gezogen wird, ist gelbbraun, hart, schmeckt bitter, ist indifferent und unlöslich in Kalihydrat. Es ist leichtlöslich in Alkohol und Aether, schwerlöslich in kochendem Baumöl und Terpenthinöl. Die Gerbsäure ist eisengrünende, ihr Kalisalz wird leicht von Wasser aufgelöst, welches

die man abwäscht. Man erhält das krystallisirte Hesperidin ebenfalls, wenn man, statt Essig, Wasser zur Auflösung anwendet, aber es setzt sich dann viel langsamer ab. Das Hesperidin hat einen schwach bitteren Geschmack, schmilzt ein wenig über + 100° und gleicht alsdann einem geschmolzenen Harze. Beim Erstarren behält es seine Durchsichtigkeit, nimmt einen gelblichen Stich an und wird beim Reiben elektrisch; aber es ist dann nicht mehr krystallisirbar und sein Geschmack ist anfänglich süsslich und darauf schwach bitter. In höherer Temperatur wird es vollständig zersetzt. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, kochendes Wasser löst $^1/_{600}$ von seinem Gewicht auf. Eben so ist es in kaltem Alkohol wenig löslich; kochender Alkohol löst davon viel mehr auf, und lässt beim Erkalten einen Theil des Hesperidins wieder fallen. In Aether ist es unlöslich, so wie auch in fetten und flüchtigen Oelen. Auf Lackmus ist es ohne Wirkung. Verdünnte Säuren lösen es nicht auf. Concentrirte Schwefelsäure färbt es roth. Concentrirte Essigsäure löst ebenfalls nur eine kleine Menge davon auf, die in krystallinischem Zustande zurückbleibt, wenn man die Säure wieder wegdunstet. In Alkalien ist es auflöslich. Basisches essigsaures Bleioxyd fällt es nicht, und die Eisensalze werden dadurch rothbraun gefärbt.

Widnmann liess den weissen Theil des Pericarpiums der unreifen Pomeranzen, die schon einige Zoll im Durchmesser hatten, in Alkohol von 0,90 einweichen. Die alkoholische Flüssigkeit füllte sich im Verlauf von mehreren Wochen mit glänzenden Blättchen, wovon sich ein Theil auf dem angewandten Pericarpium absetzte. Es war leicht, diese Blättchen von der Flüssigkeit, in welcher sie suspendirt waren, durch Filtration zu trennen. Bei + 20° erforderten die so erhaltenen Krystalle 40 Th. Wasser zur Auflösung, bei + 100° lösten sie sich schon in 10 Th. Wasser, und setzten sich daraus beim Erkalten in kleinen ungefärbten, durchsichtigen, schiefen 4seitigen Prismen wieder ab. In concentrirtem Alkohol waren sie unlöslich und wurden dadurch aus ihrer wässrigen Lösung gefällt. Auch in Aether und den flüchtigen Oelen waren sie unlöslich. In der Wärme schmolzen sie, zersetzten sich gleichzeitig und verbrannten ohne Rückstand. Durch Schwefelsäure und Salpetersäure

werden, so sind sie doch noch nicht analysirt. Die Pomeranzen enthalten einen angenehm schmeckenden bitteren Stoff, dessen Eigenschaften wohl näher gekannt zu werden verdienten, da er, sowohl hinsichtlich seiner medicinischen Wirkungen als seiner chemischen Eigenschaften, von den bitteren Stoffen im Enzian, in der Quassia, im Cardobenedictenkraut u. a. verschieden zu sein scheint. Er ist in Wasser und wasserhaltigem Alkohol löslich, fällt nicht die Eisenoxydsalze, ertheilt ihnen aber eine dunkelbraune Farbe; von Brechweinstein wird er nicht, und von Zinnchlorür nur wenig gefällt; stark aber von Bleioxydsalzen und salpetersaurem Quecksilberoxydul. Von Gerbsäure und von Leim wird seine Auflösung nicht gefällt. Er beträgt 16 bis 20 Procent vom Gewicht der trockenen Pomeranzenschalen. — Der Citronensaft enthält, nach Proust, 97,51 Proc. Wasser, 1,77 Proc. Citronensäure, nebst einem bitteren Extract, Gummi und etwas Aepfelsäure, zusammen 0,72 Proc.

Die unreifen Pomeranzen enthalten eine eigenthümliche, krystallisirbare Substanz, welche Hesperidin genannt und zuerst von Lebreton isolirt worden ist.

*Hesperidin.* Diese Substanz wird nach Lebreton auf folgende Weise dargestellt: Man wählt unreife Pomeranzen, die einen Durchmesser von ungefähr 6 Linien erreicht haben, befreit sie von ihrer inneren Masse und äusseren grünen Schale, erschöpft den weissen Theil des Pericarpiums mit reinem Wasser von $+ 25^0$ bis $30^0$, verdunstet die erhaltene braune und bittere Lösung und, wenn sie auf $^3/_4$ verdunstet ist, filtrirt man sie, um daraus das coagulirte Eiweiss zu entfernen. Dann neutralisirt man sie mit Kalkwasser, und verdunstet sie bis zur Consistenz eines Syrups. Dieser Syrup wird mit wasserfreiem Alkohol ausgezogen, welcher äpfelsaure Kalkerde, Gummi und gefärbtes Extract ungelöst zurücklässt. Die Alkohollösung wird mit etwas Wasser vermischt, der Alkohol daraus abdestillirt und hierauf im Marienbade zur Trockne verdunstet. Die trockene Masse übergiesst man in einer Flasche mit ihrem 20fachen Gewicht destillirten Weinessig und schüttelt sie damit, bis sie sich darin aufgelöst hat. Diese Lösung setzt, einige Zeit lang sich selbst überlassen, das Hesperidin als ein Pulver ab, welches sich darauf zu warzenförmigen Krystallen vereinigt,

die man abwäscht. Man erhält das krystallisirte Hesperidin ebenfalls, wenn man, statt Essig, Wasser zur Auflösung anwendet, aber es setzt sich dann viel langsamer ab. Das Hesperidin hat einen schwach bitteren Geschmack, schmilzt ein wenig über + 100° und gleicht alsdann einem geschmolzenen Harze. Beim Erstarren behält es seine Durchsichtigkeit, nimmt einen gelblichen Stich an und wird beim Reiben elektrisch; aber es ist dann nicht mehr krystallisirbar und sein Geschmack ist anfänglich süsslich und darauf schwach bitter. In höherer Temperatur wird es vollständig zersetzt. In kaltem Wasser ist es wenig löslich, kochendes Wasser löst $^1/_{600}$ von seinem Gewicht auf. Eben so ist es in kaltem Alkohol wenig löslich; kochender Alkohol löst davon viel mehr auf, und lässt beim Erkalten einen Theil des Hesperidins wieder fallen. In Aether ist es unlöslich, so wie auch in fetten und flüchtigen Oelen. Auf Lackmus ist es ohne Wirkung. Verdünnte Säuren lösen es nicht auf. Concentrirte Schwefelsäure färbt es roth. Concentrirte Essigsäure löst ebenfalls nur eine kleine Menge davon auf, die in krystallinischem Zustande zurückbleibt, wenn man die Säure wieder wegdunstet. In Alkalien ist es auflöslich. Basisches essigsaures Bleioxyd fällt es nicht, und die Eisensalze werden dadurch rothbraun gefärbt.

Widnmann liess den weissen Theil des Pericarpiums der unreifen Pomeranzen, die schon einige Zoll im Durchmesser hatten, in Alkohol von 0,90 einweichen. Die alkoholische Flüssigkeit füllte sich im Verlauf von mehreren Wochen mit glänzenden Blättchen, wovon sich ein Theil auf dem angewandten Pericarpium absetzte. Es war leicht, diese Blättchen von der Flüssigkeit, in welcher sie suspendirt waren, durch Filtration zu trennen. Bei + 20° erforderten die so erhaltenen Krystalle 40 Th. Wasser zur Auflösung, bei + 100° lösten sie sich schon in 10 Th. Wasser, und setzten sich daraus beim Erkalten in kleinen ungefärbten, durchsichtigen, schiefen 4seitigen Prismen wieder ab. In concentrirtem Alkohol waren sie unlöslich und wurden dadurch aus ihrer wässrigen Lösung gefällt. Auch in Aether und den flüchtigen Oelen waren sie unlöslich. In der Wärme schmolzen sie, zersetzten sich gleichzeitig und verbrannten ohne Rückstand. Durch Schwefelsäure und Salpetersäure

wurden sie zersetzt; aber diese letzte Säure bildet dabei keine Oxalsäure. Widnmann hat bemerkt, dass diese Krystalle das Lackmus röthen, dass sie sich in kohlensaurem Ammoniak auflösen und daraus die Kohlensäure austreiben. Ihre wässrige Lösung trübt das basische essigsaure Bleioxyd.

*Cocos nucifera.* Die Cocosfrucht ist von Brandes analysirt worden. Nach ihm enthält diese Nuss: 0,49 äussere faserige Umhüllung, 0,21 harte Schale, 0,36 Cocusmark und 0,03 Wasser, welches sich im Innern der Frucht befindet. Brandes hat von allen Theilen eine besondere Analyse gemacht, und ich werde die Resultate seiner Arbeit im Allgemeinen anführen. Das im Innern der Früchte enthaltene Wasser ist sehr flüssig aber nicht vollkommen klar. Es besitzt einen faden, schwach süssen und etwas salzigen Geschmack. Sein spec. Gewicht ist 1,05. Es enthält 85 Procent gewöhnliches Wasser und beim Erhitzen scheiden sich 2 Procent coagulirten Eiweisses daraus ab. Verdunstet man es zur Trockne und behandelt den Rückstand mit Alkohol, so löst dieser eine kleine Menge Harz und einen extractartigen Körper auf, welcher zerfliesslich ist und sowohl durch basisches essigsaures Bleioxyd als auch durch Galläpfel-Infusion gefällt wird. Sein Gewicht beträgt bis 0,12 von dem des trocknen Rückstandes. Die in Alkohol unlösliche Portion beträgt 0,02 vom Gewicht des Rückstandes, und wird ebenfalls durch basisches essigsaures Bleioxyd und durch Galläpfel-Infusion gefällt. Ausserdem enthält dieser Saft äpfelsaure und phosphorsaure Kalkerde und eine kleine Menge äpfelsaurer Talkerde. In der unreifen Cocusfrucht kömmt die in Alkohol unlösliche Substanz in vorwaltender Menge vor. Die Nuss ist ferner mit einer dicken Markschicht umgeben, welche den essbaren Theil der Cocusfrucht ausmacht und welche nach Brandes enthält: 0,06 markige Faser ungefähr 0,25 eines krystallinischen Fetts, welches dem Schweinefett ähnlich ist und welches $^1/_6$ von seinem Gewicht Elaïn enthält; ein wenig Eiweiss und Gluten, ein wenig Zucker und, wie es scheint, dieselben durch basisches essigsaures Bleioxyd und Galläpfel-Infusion fällbaren Substanzen, die in dem Wasser der Früchte enthalten sind; phosphorsaure, schwefelsaure und äpfelsaure Salze von

Kali und Kalkerde. Das in diesem Theile der Nuss enthaltene Wasser beträgt ungefähr 0,45.

Die Cocusnuss ist auch von Bizio analysirt worden. In der inneren Flüssigkeit fand derselbe:

| | |
|---|---|
| Mannazucker | 3,825 |
| Eiweiss | 0,750 |
| Gummi | 0,250 |
| Wasser | 95,000 |
| | 99,825 |

In dem Kern der Nüsse:

| | |
|---|---|
| Oel, dessen Stearin krystallisirt, Bizio's Coccin | 71,488 |
| Eiweiss | 7,665 |
| Gummi | 5,588 |
| Mannazucker | 1,595 |
| Gelben Farbstoff | 0,225 |
| Pflanzenfaser | 14,950 |
| | 99,711 |

*Coffea arabica.* Die Kaffebohnen sind, mit mehr und weniger verschiedenen Resultaten, von Vielen untersucht worden. Die beste Analyse ist von Schrader. Er fand, dass 8 Unzen Kaffebohnen, mit Wasser destillirt, diesem ihren Geruch ertheilten, wobei es etwas unklar wurde, und daher eine geringe Menge eines flüchtigen Oels vermuthen liess, zu wenig indessen, um es sicher annehmen zu können. Das in der Retorte zurückbleibende Decoct der Kaffebohnen von diesen abfiltrirt und dieselben noch einmal mit Wasser ausgekocht, bildete eine gelbgrüne Flüssigkeit, die, nach dem Abdampfen zur Syrupsconsistenz, mit Spiritus von 0,85 vermischt wurde, so lange dieser noch etwas niederschlug. Beim Abdampfen hinterliess die honiggelbe Flüssigkeit 17,58 Procent eines braungelben, durchsichtigen Extracts, welches den characteristischen Bestandtheil des Kaffe's (Gmelin's Kaffebitter) ausmacht. Es ist indessen, wie wir weiter unten sehen werden, keine ungemengte, einfache Substanz. Dieser eigene Extractivstoff ist in Wasser mit gelber Farbe leichtlöslich, hat den eigenen bitteren Geschmack der rohen Kaffebohnen, ist in Aether und wasserfreiem Alkohol unlöslich, und in Alkohol von 0,84 kaum löslich; aber seine

Auflösung in Wasser wird nicht durch Alkohol gefällt. Er röthet das Lackmuspapier, unentschieden aber, ob in Folge der Gegenwart einer eingemengten, freien Säure. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird er nicht verändert; letztere färben ihn tiefer, und Kalkwasser fällt ihn mit grüner Farbe. Seine hauptsächlichste Reaction besteht darin, dass er sowohl mit Eisenoxydul- als Oxydsalzen eine sehr schöne grasgrüne Farbe hervorbringt, wobei sich zugleich ein dunkler grüner Niederschlag bildet, der sich bei überschüssig zugesetzter Säure wieder auflöst. Mit Kupferoxydsalzen gibt er einen sehr unbedeutenden Niederschlag, aber bei Zusatz eines Alkali's schlägt sich eine prächtig grüne Verbindung nieder, die sich als Malerfarbe anwenden lässt, aber dann kein überschüssiges Kupferoxyd enthalten darf. Er wird ferner von Bleizucker grüngelb und von Zinnchlorür weissgrau gefällt; aus beiden erhält man ihn durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff wieder unverändert. Von Galläpfelinfusion oder Leim wird seine Auflösung nicht gefällt. Schrader fand, bei der trocknen Destillation desselben, Ammoniak unter den Producten, da aber seine Menge gering war und das Kaffeeextract in der That mit einer stickstoffhaltigen Substanz, dem Caffeïn, gemengt ist, so lässt sich hieraus nichts schliessen. Er erhielt zugleich kleine Krystallnadeln sublimirt, die in ihrem Verhalten zu Eisenoxydsalzen dem Sublimate von Eichengerbsäure gleichen. — Die durch Spiritus aus dem Wasserextract der Kaffebohnen gefällte Substanz war ein Gemenge von 3,6 Procent eines braunen Gummi's mit 0,37 pulverförmigem Extractabsatz, in welchen letzteren das Kaffeeextract, wie andere Extracte, durch wiederholte Auflösungen und Abdampfungen nach und nach verwandelt wird. Die Kaffebohnen enthalten dabei sowohl ein Harz als ein fettes, talgartiges Oel, welches durch Alkohol aus den ausgekochten Bohnen ausgezogen wird. Ein wenig von beiden geht indessen mit in das Decoct über, weshalb ihr voller Gehalt am besten vor der Behandlung der Bohnen mit Wasser erhalten wird. Der Alkohol färbt sich dadurch unbedeutend, er wird aber von Wasser getrübt, und, als die getrübte Flüssigkeit abgedampft wurde, setzten sich 0,25 Procent eines zähen, weichen Harzes ab, und aus der rückständigen, milchigen Flüssigkeit wurden

0,31 *) eines gelblichen, talgartigen Oels erhalten, das im Geschmack der Cacaobutter glich. Der unlösliche Rückstand der Kaffebohnen betrug genau ⅔ ihres Gewichts. Schrader hat hierbei seine Aufmerksamkeit auf die in den Kaffebohnen enthaltenen Salze nur in so fern gerichtet, dass er die 4 Procent betragende Asche derselben untersuchte, bestehend aus kohlensaurem Kali, dessen Base im Kaffe mit einer Pflanzensäure verbunden war, aus schwefelsaurem Kali, Chlorkalium, kohlensaurer und phosphorsaurer Kalkerde, Talkerde, Eisenoxyd und Manganoxyd.

*Caffeïn.* In dem in dieser analytischen Untersuchung aufgeführten Kaffeextract ist ein eigner krystallisirender Stoff enthalten, welchen man *Caffeïn* genannt hat, und der sich, hinsichtlich seiner Zusammensetzung, vor allen übrigen Stoffen dadurch auszeichnet, dass er, nächst dem Harnstoff, der stickstoffreichste aller bis jetzt analysirten ist. Er wurde 1820 von Runge entdeckt und beschrieben; er erhielt ihn, indem er eine kalte Infusion von Kaffebohnen mit Bleizucker fällte und die farblose, durch Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Bleisalz befreite Flüssigkeit zur Krystallisation abdampfte, wobei das Caffeïn in farblosen, seidenglänzenden Nadeln anschoss, die durch Umkrystallisiren gereinigt wurden. Robiquet, so wie Pelletier und Caventou, welche diesen Stoff später beim Aufsuchen einer vegetabilischen Salzbase im Kaffe abschieden, kochten eine concentrirte Infusion mit Magnesia, und zogen ihn aus dem Niederschlag mit Alkohol aus. In Folge ihrer Gewinnungsmethode hat es den Anschein, als wäre das Caffeïn durch die Gegenwart des Extractivstoffs in Wasser löslicher, welcher sich beim Kochen mit der reinen Talkerde mit dieser niederschlägt und das Caffeïn mitreisst, das sich dann durch Alkohol ausziehen lässt, ohne dass dieser auf die Magnesia-Verbindung wirkt. Auch hat Pelletier gezeigt, dass es aus dem Niederschlage durch Wasser ausgezogen werden könne, aus dessen eingekochtem Rückstand es sich durch Alkohol von 0,85 ausziehen lässt. Dass die von Runge angegebene

*) Robiquet gibt an, dass Aether aus den Kaffebohnen gegen 10 Procent Harz und fettes Oel ausziehe, was durchaus zu viel zu sein scheint.

Darstellungsart die bessere sei, ist von Garot erwiesen worden. Er zieht den Kaffe durch zwei kochendheisse Infusionen aus, vermischt mit Bleizucker, der einen pistaziengrünen Niederschlag bewirkt, worauf die Flüssigkeit farblos wird, entfernt das überschüssig zugesetzte Bleisalz durch Schwefelwasserstoff, sättigt die freie Essigsäure durch Ammoniak (was jedoch zwecklos ist) und dampft zur Krystallisation ab. Pfaff hat gefunden, dass, wenn man die freie Essigsäure in der Siedhitze mit kohlensaurem Kali sättigt, man einen reichlichen Niederschlag von kohlensaurer Kalkerde erhält, die mit ein wenig kohlensaurer Talkerde untermischt ist, welche Basen in dem Kaffe mit einer eigenthümlichen Säure und mit der Gerbsäure des Kaffe's verbunden sind. Pfaff hat aus 6 Pfund Kaffebohnen von Porto Ricco nur 90 Gran Caffein erhalten, und nach ihm enthält der Levantische Kaffe davon ein wenig mehr.

Liebig schreibt folgende Bereitungsmethode vor: Man fällt ein Kaffedecoct mit Bleiessig, mischt es hierauf mit Bleioxyd, welches auf nassem Wege gefällt ist, und digerirt es damit. Hierdurch wird die freie Essigsäure in dem Decocte gesättigt, welche die völlige Ausfällung des Kaffeextracts verhindert. Dann wird die Flüssigkeit filtrirt und mit neuem Bleioxyd versucht, ob dieses noch gefärbt wird. So lange dieses beobachtet wird, muss es mit neuen Portionen Bleioxyd digerirt werden. Hierauf kann man das Bleioxyd mit Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff aus der Flüssigkeit ausfällen. Die filtrirte Lösung wird bis zur Krystallisation verdunstet. Das zuerst auskrystallisirende Caffeïn ist gewöhnlich etwas gefärbt, und bedarf einer neuen Auflösung und Digestion mit Bleioxyd und Knochenkohle. Uebrigens wird das Caffeïn leicht durch Auflösen in kochendem Wasser und Umkrystallisiren gereinigt, was leicht vor sich geht, da das Caffeïn in Wasser sehr schwer auflöslich ist. Dabei erhält man es schneeweiss und seidenglänzend.

Robiquet und Boutron endlich empfehlen als beste Bereitungsmethode des Caffeïns, dasselbe aus dem Decoct mit Galläpfelinfusion zu fällen, den Niederschlag in Alkohol zu lösen und mit Talkerde oder Bleioxyd zu zersetzen, wobei das Caffeïn in der Flüssigkeit allein zurückbleibt.

Das Caffeïn hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt beim Erkalten einer concentrirten Auflösung in feinen, undurchsichtigen, seidenglänzenden, biegsamen Nadeln, und beim langsamen, freiwilligen Verdampfen der Auflösung in langen durchsichtigen, wenig biegsamen, feinen Prismen. Es hat einen sehr schwachen, etwas bitteren und unangenehmen Geschmack. Bis zu + 100° erhitzt, verliert das Caffeïn 7,81 Proc. chemisch gebundenen Wassers und nimmt dabei ein mattes, glanzloses Ansehen an. Dann lässt es sich zu Pulver reiben, was mit den feinen biegsamen Krystallen fast unmöglich ist. In einem verschlossenen Gefässe stark erhitzt, schmilzt es zuerst zu einem klaren Liquidum und sublimirt sich hierauf in langen Nadeln ohne Rückstand. Das Sublimat ist wasserfreies Caffeïn. Nach Pfaff bedarf das Caffeïn 50 Th. kalten Wassers zur Auflösung, aber viel weniger siedendes, so dass eine gesättigte Auflösung beim Erkalten zu einem krystallinischen Magma gesteht; in wasserfreiem Alkohol ist es nach Pfaff auflöslich, eben so in Aether und Terpenthinöl; in 70 bis 80 proc. Alkohol dagegen löst es sich leicht auf; von Säuren und Alkalien wird es nicht verändert und verbindet sich nicht damit, in beiden löst es sich aber leichter als in Wasser. Von Salpetersäure wird es, nach Pfaff, nicht zersetzt; es bleibt nach dem Abdampfen der Säure unverändert zurück. Auch bringt es nicht mit Eisen- oder Kupfersalzen die Reactionen des Kaffeextracts hervor, und wird weder von Bleizucker noch von Bleiessig gefällt. Ueberlässt man eine Lösung von Caffeïn in Wasser längere Zeit sich selbst, so verändert es sich darin nicht und erleidet nicht die bei den stickstoffhaltigen Substanzen so gewöhnliche Zerstörung.

Die Zusammensetzung des Caffeïns ist von mehreren Chemikern untersucht worden. Ich will davon nur die Analysen von Pfaff und Liebig, und von Wöhler anführen.

| | P. u. L. | | W. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 49,96 | — | 49,93 | — | 8 | — | 49,79 |
| Wasserstoff | 5,32 | — | 5,43 | — | 10 | — | 5,08 |
| Stickstoff | 29,28 | — | 28,97 | — | 4 | — | 28,83 |
| Sauerstoff | 15,44 | — | 15,67 | — | 2 | — | 16,30 |

Sein Atomgewicht = 1227,97. Beim Theïn habe ich erwähnt, dass diese beiden Körper eine beinahe so gleiche

Zusammensetzung haben, dass die Analyse des Theïns zu der hier aufgeführten Zusammensetzungsformel besser passt, als zu der dort angeführten. Beide nehmen dieselbe oder beinahe dieselbe Menge Wassers auf, dessen Sauerstoff beinahe die Hälfte von dem des Theïns und Caffeïns beträgt. Es ist möglich, dass beide dieselben Körper sind, oder dass sie nur durch ein Doppelatom Wasserstoff verschieden sind. Eine Vergleichung der Zusammensetzung und des Verhaltens beider wäre daher sehr wichtig.

In dem Kaffeextract haben Pelletier und Robiquet ausserdem eine kleine Menge Zucker gefunden. Runge, dessen Angaben es jedoch öfters an strenger Zuverlässigkeit mangelt, gibt an, dass wenn der Kaffe mit Wasser bei einer nur sehr niedrigen Temperatur, wie z. B. in einem Keller, ausgezogen werde, Bleizucker aus dieser Auflösung Stoffe fälle, welche Runge Säuren nennt, deren Eigenschaften sich aber, der von ihm davon gegebenen Beschreibung nach zu schliessen, denen der Gerbsäure zu nähern scheinen. Er fällt zuerst mit Bleizucker, und, wenn dieser nichts mehr niederschlägt, darauf mit Bleiessig. Als diese Niederschläge durch Schwefelwasserstoff zersetzt wurden, erhielt er im ersteren Falle eine gelbe, und im letzteren eine grüngelbe Flüssigkeit, die auf freie Säuren reagirten, nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnten, und deren extractartiger Rückstand säuerlich schmeckte, in Aether nicht, in Alkohol und Wasser leicht löslich war, die Eisenoxydsalze grasgrün färbte, von kaustischem Alkali tiefer gefärbt wurde, mit Kalkhydrat einen gelben Niederschlag bildete, von Leimauflösung nicht, aber von Eiweiss so vollständig gefällt wurde, dass die darüber stehende Flüssigkeit farblos erschien; auch Cinchonin- und Chinin-Salze wurden davon niedergeschlagen. Dagegen gab er an, dass der eigentlich gefärbte Extractivstoff erst mit Hülfe von warmem Wasser aus dem Kaffe ausziehbar sei.

*Kaffesäure.* Neuerlich hat Pfaff die Angaben von Runge bestätigt und vermehrt. In dem Niederschlag, welchen neutrales essigsaures Bleioxyd in dem Kaffedecoct bewirkt, hat er eine besondere Art Gerbsäure gefunden, die er Kaffesäure nennt. Der Niederschlag, welchen basisches essigsaures Bleioxyd in der Flüssigkeit, die durch das neu-

trale Salz nicht mehr gefällt wird, hervorbringt, enthält ebenfalls Gerbsäure und eine kleine Menge Kaffesäure. Man wäscht den Niederschlag wohl aus, vertheilt ihn in Wasser, zersetzt ihn durch Schwefelwasserstoff, filtrirt, verdunstet die Flüssigkeit bis zur Consistenz eines Syrups und vermischt diesen mit einer gleichen Menge Alkohol. Dabei bildet sich ein reichlicher, leichter Niederschlag, der nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen ein weisses Pulver bildet. Dieses ist Kaffesäure, vermischt mit kaffesaurer Kalkerde, Talkerde, Thonerde und Eisenoxyd. Man behandelt dieses Pulver mit kochendem Wasser; dieses löst die Kaffesäure und lässt die kaffesauren Salze grün gefärbt und im basischen Zustande zurück. Die letzteren kann man mit Schwefelsäure zersetzen und darauf die Kaffesäure aus den schwefelsauren Salzen durch Alkohol ausziehen.

Pfaff sagt zwar, dass diese Säure das Lackmus röthe, aber er gibt nicht an, ob sie krystallisirbar sei, wenn man ihre wässrige Lösung verdunste, und welchen Geschmack sie besitze. Löst man die Säure in einer grossen Menge Alkohols und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so setzt sich die Säure in braunen, durchsichtigen Blättchen daraus ab. Eine der Haupteigenschaften dieser Säure ist die, dass sie bei der Zersetzung durch trockne Destillation den aromatischen Geruch des gebrannten Kaffe's verbreitet, welchen Schrader, wie wir sehen werden, bei den Bestandtheilen des Kaffe's vergeblich suchte. — Bei der Zersetzung bläht sich die Säure nicht auf und lässt nach der Verbrennung keinen Rückstand. Nach den Angaben von Pfaff färbt die Kaffesäure das Wasser, worin man sie auflöst, braun (wahrscheinlich in Folge der Zersetzung eines Theils der Säure). Die kaffesauren Alkalien sind rein braun, ohne Einmischung von Grün. Sie krystallisiren nicht, und wenn man ihre Lösungen verdunstet, so erhält man sie als braune hornartige Massen. Baryt- und Kalkwasser bilden in der Lösung der Kaffesäure gelbe Niederschläge, die in Salpetersäure auflöslich sind. Die Kaffesäure ändert die Farbe der in Wasser aufgelösten Eisensalze nicht. Sie fällt eine Lösung von Eiweiss, die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit hat aber nicht den geringsten Stich in's Grüne, wodurch sie sich hinreichend von dem Niederschlag,

welchen die Gerbsäure des Kaffe's hervorbringt, unterscheidet. Pfaff hat diese Säure durch Verbrennung mit Kupferoxyd analysirt, aber er hat keinen Versuch zur Bestimmung ihrer Sättigungscapacität angestellt. Nach dem Resultat seiner Analyse würde die Säure zusammengesetzt sein aus: 29,1 Kohlenstoff, 6,9 Wasserstoff und 64,0 Sauerstoff. Ferner gibt er an, dass diese Säure bei gelinder Wärme 23 Procent Wasser verliere, aber er sagt nicht, ob die analysirte Säure von diesem Wasser befreit gewesen sei.

Die *Kaffegerbsäure* bleibt in der Lösung, woraus man durch Alkohol die Kaffesäure gefällt hat. Durch Verdunstung des Alkohols erhält man sie in Form einer Extractmasse. Pfaff hat davon nur 2 Unzen aus 6 Pfund Kaffebohnen erhalten. Sie ist braun, schmeckt säuerlich und adstringirend, aber gar nicht bitter. In Wasser und Alkohol ist sie nach allen Verhältnissen löslich; Aether löst sie ebenfalls. Sie gehört zu der Art von Gerbsäure, welche Eisensalze grün färbt. Mit Kupferoxyd bildet sie eine schön pistaziengrüne Verbindung, die sich in Ammoniak auflöst. Sie trübt die Lösung von Brechweinstein nicht, auch fällt sie die Lösung von Thierleim nicht; aber sie fällt das Eiweiss, und während der Niederschlag entsteht, färbt sich die überstehende Flüssigkeit allmälig grün. Ihre Verbindungen mit Alkalien sind unkrystallisirbar und unlöslich in Alkohol. Mit den Erden bildet sie gelbe, basische, in Wasser unlösliche Verbindungen. Salpetersäure verwandelt sie in Oxalsäure.

*Gebrannter Kaffe.* Der gebrannte Kaffe hat durch das Brennen Veränderungen erlitten. Beim Rösten bis zur braungelben Farbe verlieren die Bohnen, nach Cadet, 12⅓ Procent an Gewicht, und sind nun schwer zu mahlen; bis zur kastanienbraunen Farbe geröstet, verlieren sie 18½ Proc. und beim Rösten bis zum völligen Schwarzwerden 23¾ Procent. Er ist nun völlig gebrannt, ohne jedoch verkohlt zu sein. Schrader stellte eine vergleichende Analyse zwischen gebranntem und ungebranntem Kaffe an, und fand im ersteren: Kaffeextract, in Wasser und Alkohol auflöslich, mit fast denselben Eigenschaften wie von ungebranntem Kaffe, aber brauner und in der Luft leichter feucht werdend, 12,5 Proc., schwarzbraunes Gummi 10,4, Extractabsatz, auflöslich in Alkohol, aber nicht in Wasser, 5,7, Oel und Harz 2,

unlösliche gebrannte Pflanzenfaser 69,0 Procent. — Bei der Destillation von gebranntem Kaffe mit Wasser erhielt er in dem Destillate das Aroma des Kaffe's, welches Lackmus röthete und stark und angenehm nach gebranntem Kaffe roch. Zenneck gibt an, dass, wenn man zu dem Wasser, womit der gebrannte Kaffe destillirt wird, etwas verdünnte Schwefelsäure setzt, man viel mehr von der aromatischen Substanz in dem Destillate erhalte, welches dann aber ein wenig Essigsäure enthalte. Wird es über Kupferoxyd umdestillirt, so hält dieses die Essigsäure zurück, und das Kaffearoma geht allein mit dem Wasser über, welches nun nicht mehr sauer reagirt. Inzwischen ist dieses Aroma ein elektronegativer Körper. Kalihydrat benimmt ihm seinen Geruch sogleich, welcher aber wieder zum Vorschein kommt, wenn das Kali mit einer Säure gesättigt wird. Säumt man mit der Sättigung des Kali's eine Weile, so wird der aromatische Geruch durch Säuren nicht wiederhergestellt, vielleicht aus dem Grunde, weil die Verbindung mit Alkali auf Kosten der Luft zersetzt wird. Diese Substanz scheint ein Product des Röstens der Kaffesäure zu sein. Brennt man Kaffe in einem verschlossenen, mit einem kleinen Condensationsapparat und einer Vorlage versehenen Gefässe, so condensiren sich die ersten Theile des Aroma's des gebrannten Kaffe's als eine gelbe Flüssigkeit, die man mit dem gebrannten Kaffe vermischen kann und die beim gewöhnlichen Brennen verloren geht. — Chenevix gab an, dass sich im Kaffe durch das Brennen eine Portion Gerbsäure bilde, die den Leim fälle. Cadet fand dasselbe, bemerkt aber, dass er nach gelindem Rösten am merkbarsten, und bei dem völlig schwarz gebrannten Kaffe am wenigsten merkbar sei. Payssé und Schrader fanden dagegen, dass die Leimauflösung weder das Decoct von gebranntem Kaffe, noch das mit Alkohol bereitete Extract fällte. Auch Runge bekam keinen Niederschlag mit Leim, wohl aber mit Eiweiss vermittelst der Substanz aus gebranntem Kaffe, die durch Bleizucker gefällt und durch Schwefelwasserstoff abgeschieden worden war. — Schrader versuchte die getrennten Bestandtheile des Kaffe's für sich zu rösten, ohne dass aber einer derselben den aromatischen Geruch des gebrannten Kaffe's mehr als der ausgezogene hornartige Faserstoff bekam.

der also aller Wahrscheinlichkeit nach wesentlich zu dem characteristischen Geschmack des gebrannten Kaffe's beiträgt, der sich nicht ganz mit anderen Pflanzenstoffen nachmachen lässt. Das Caffeïn hat an diesen Erscheinungen nicht den mindesten Antheil. Es kann, nach Garot, aus dem Decoct von gebranntem Kaffe unverändert erhalten werden, wenn es mit Bleiessig (nicht mit Bleizucker) gefällt, darauf mit Schwefelwasserstoff behandelt und abgedampft wird. — Auf die Bereitung des Kaffe's als Getränk hat man in neuerer Zeit viel Aufmerksamkeit gewendet. Am Allgemeinsten bereitet man ihn jetzt durch Infusion mit kochendheissem Wasser in verschlossenen Gefässen, wobei das flüchtige, empyreumatische Aroma, das bei der Destillation übergeht, nicht verloren wird. Viele dagegen ziehen hinsichtlich des Geschmacks das Decoct vor.

*Coriandrum sativum.* Trommsdorff hat die Samen dieser Pflanze analysirt und darin gefunden:

| | |
|---|---|
| Flüchtiges Oel | 0,47 |
| Stearin | 6,00 |
| Elaïn | 7,00 |
| Gefärbtes Extract mit äpfelsaurem Kali | 4,00 |
| Schleim mit stickstoffhaltigem Extractivstoff, pflanzensauren Kalksalzen und eisengrünender Gerbsäure | 7,50 |
| Pflanzenfaser | 65,20 |
| Wasser | 9,73 |
| | 99,90 |

Das flüchtige Oel ist farblos, leichtflüssig, besitzt den eigenthümlichen Geruch des Coriandersamens und einen brennenden aromatischen Geschmack. Mit Jod verpufft es, wird aber durch concentrirte Salpetersäure entzündet. Von Alkohol, Aether, fetten und flüchtigen Oelen und concentrirter Essigsäure wird es aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, die allmälig roth wird.

*Croton Tiglium.* Die Samen von dieser Pflanze sind von Pelletier und Caventou analysirt worden (welche sie irrigerweise von *Jatropha Curcas* herstammend glaubten). Nach ihnen zieht Aether und Alkohol das Bd. VI. pag. 495 beschriebene fette Oel, das *Crotonöl*, aus; hierauf nimmt Wasser *Gummi* und *Pflanzeneiweiss* auf, welches

letztere beim Aufkochen der Flüssigkeit gerinnt. Nach dem Filtriren und Einkochen bleibt Gummi zurück, das sich mit Hinterlassung von etwas Pflanzeneiweiss wieder in Wasser auflöst; die unlösliche Pflanzenfaser enthält noch eine Portion Pflanzeneiweiss. — Nimmo, welcher ebenfalls diese Samen untersucht hat, fand, dass sie aus 64 Th. Kern und 36 Th. Schale bestehen, welche letztere nichts von dem scharfen Crotonöl enthält. Er fand, dass Alkohol aus den zerstossenen Kernen 27,5 Proc. auszog, welche aus dem eigentlich scharfen Oel bestanden, worauf mit Aether oder Terpenthinöl 32,5 eines milden fetten Oels ausgezogen wurden und 40 Proc. einer mehligen, in Alkohol und Aether unlöslichen Substanz zurückblieben.

*Cucumis Colocynthis.* In der Medicin wendet man das von den Kernen befreite Mark an. Dasselbe enthält, nach der Analyse von Meissner:

| | |
|---|---|
| Fettes Oel | 4,2 |
| Gelbbraunes, sprödes, sehr bitteres, in Aether unlösliches Harz | 13,2 |
| Coloquinthenbitter (pag. 118) | 14,4 |
| Extractivstoff | 10,0 |
| Gummi | 9,5 |
| Pectinsäure | 3,0 |
| Gummiartiges Extract, aus dem Faserstoff durch Kali ausgezogen | 17,6 |
| Phosphorsaure Kalkerde | 2,7 |
| Phosphorsaure Talkerde | 3,0 |
| Pflanzenfaser | 19,0 |
| Wasser | 5,0 |
| (Ueberschuss) | 1,8 |

Nach Braconnot sind die Bestandtheile des vom Mark mit Wasser bereiteten Extracts:

| | |
|---|---|
| Harz | 4,3 |
| Coloquinthenbitter, verunreinigt durch Harz | 41,4 |
| Pectinsäure | 18,6 |
| Stickstoffhaltige Materie | 21,4 |
| Essigsaures Kali | 7,1 |
| Ein anderes, in Alkohol unlösliches, zerfliessliches Kalisalz | 7,1 |

*Cucumis*

*Cucumis sativus.* Die Gurken sind von John untersucht worden. In der grünen, geschälten Frucht fand er, ausser einem riechenden Stoff:

| | |
|---|---|
| Blattgrün | 0,04 |
| Zucker mit Extractivstoff, ungefähr | 1,66 |
| Lösliches Pflanzeneiweiss | 0,13 |
| Häute, im Kochen erweichend und phosphorsauren Kalk enthaltend | 0,53 |
| Schleim, freie Phosphorsäure, Salze von Ammoniak, Kali, Kalk und Eisen, mit Aepfelsäure, Phosphorsäure, Schwefelsäure und Salzsäure | 0,5 |
| Wasser | 97,14 |

Die Schale enthielt dieselben Bestandtheile, aber nur 85 Proc. Wasser, und ihr Faserstoff glich sehr dem Fungin.

*Cytisus Laburnum.* Nach der Analyse von Chevallier und Lassaigne enthalten die Samen dieser Pflanze ein blassgrünes *Fett*, einen grünen *Farbstoff*, einen purgirenden *bitteren Stoff*, den sie *Cytisin* nennen, *Pflanzeneiweiss*, saure äpfelsaure und phosphorsaure *Salze* von Kali und Kalk; *Pflanzenfaser.* — Das Cytisin erhält man durch Behandlung des Alkoholextracts mit Wasser, Fällung der Auflösung mit Bleizucker, Filtriren und Abscheidung des überschüssigen Bleisalzes durch Schwefelwasserstoff. Filtriren und Abdampfen. Es bleibt ein gelbgrünes, bitteres Extract zurück, das in Wasser und Alkohol leicht löslich ist, und sowohl von Bleiessig als salpetersaurem Silberoxyd gefällt wird. Innerlich genommen bewirkt es Hitze, Schwindel und anhaltendes Erbrechen. Ich habe bereits bei den Sennesblättern erwähnt, dass Peschier das *Cytisin* mit dem *Cathartin* für identisch hält.

*Daphne Gnidium.* Nach Goebel enthält der Samen dieser Pflanze eine eigenthümliche Säure, die man daraus auf folgende Weise erhält: Man erschöpft den Samen zuerst mit Alkohol, destillirt den Alkohol ab, behandelt den Rückstand mit Wasser, und verdunstet die wässrige Lösung. Während dem Verdunsten krystallisirt die Säure in vierseitigen, platten, ungefärbten Prismen, die einen eigenthümlichen, frischen und säuerlichen Geschmack besitzen. Diese Säure fällt Kalkwasser, so wie die Salze von Baryt, Bleioxyd, Eisenoxydul und Kupferoxyd nicht. Goebel hat ihr den Namen *Cocogninsäure* gegeben.

*Daphne Mezereum.* Die Seidelbastbeeren sind von Willert und von Celinsky untersucht worden. Der erstere untersuchte den fleischigen Theil der Beeren, worin sich keine Spur des scharfen Stoffs des Seidelbasts fand. Die Beeren enthielten säuerlich bitteres Extract, sehr viel Pflanzenschleim und einige von Willert nicht näher bestimmte Materien. Die Kerne der Beeren dagegen enthalten, nach Celinsky:

| | |
|---|---|
| Ein fettes, im höchsten Grade scharfes Oel | 57,0 |
| Schleim | 2,0 |
| Stärke | 1,5 |
| Extractivstoff | 0,5 |
| Pflanzenleim und Eiweiss | 34,5 |
| Schaale | 1,0 |
| (Verlust | 4,5) |

Das Oel ist strohgelb, etwas dick, riecht den spanischen Fliegen nicht unähnlich, und schmeckt anfangs milde, hintennach aber äusserst brennend, und besitzt die blasenziehende Kraft des Seidelbasts.

*Datura Stramonium* und *Tatula.* Der Stechapfelsamen ist von Brandes analysirt worden, der darüber eine sehr detaillirte, aber doch unvollständige Untersuchung angestellt hat, bei der er fand: *Blattgrün*, butterartiges *Fett*, schwerflüssiges *Oel*, *Wachs*, in Aether unlösliches *Harz*, *Extractivstoff*, *Zucker*, *Gummi*, *Pflanzenschleim*, *stickstoffhaltige*, in Alkohol unlösliche *Materie*, *Pflanzeneiweiss*, *Extractabsalz*, *Pflanzenfaser*, und mehrere äpfelsaure und phosphorsaure *Salze*, nebst Salzen mit einer *eigenen Salzbasis*, welcher er die narcotischen Wirkungen der Pflanze zuschrieb. Dass diese Salzbasis phosphorsaure Talkerde war, und dass also der narcotische Stoff in einem anderen Bestandtheil gesucht werden müsse, hat er, mit Anderen später selbst gefunden. Dieser wurde später entdeckt und beschrieben unter dem Namen *Daturin* (Bd. VI. p. 344). Lindbergson, welcher bewiesen hatte, dass die von Brandes angegebene Salzbase ein unorganischer Körper war, zeigte, dass der narcotische Stoff dem in der Belladonna und in dem Bilsenkraut ähnlich sei, eben so, wenn nicht noch stärker , auf die Pupille wirke und dass man ein narcotisch wirkendes Extract bekomme, wenn man die Infusion

der Samen zuerst mit Bleizucker und darauf mit Schwefelwasserstoff fällt, filtrirt, abdampft und das Extract mit Alkohol auszieht. Nach Abdampfung des Alkohols bleibt eine rothbraune, extractartige Masse zurück, die man nicht trocken erhalten kann, was wahrscheinlich, so wie auch die gelinde alkalische Reaction, von eingemengtem essigsauren Kali herrührt. Lindbergson gibt an, dass dieser Stoff, in Wasser aufgelöst und gekocht, sich trübte und seine narcotischen Wirkungen gänzlich verlor.

*Delphinium Staphisagria.* Die Stephanskörner enthalten, nach der Analyse von Brandes:

| | |
|---|---|
| Stearin | 1,4 |
| In Alkohol leichtlösliches fettes Oel | 14,4 |
| In Alkohol schwerlösliches fettes Oel | 4,7 |
| Gummi, mit Spuren von Kalksalzen | 3,15 |
| Stärke | 2,40 |
| In Alkohol unlösliche stickstoffhaltige Materie, fällbar durch Bleiessig und Galläpfelinfusion, mit Kali- und Kalksalzen von Aepfelsäure, Schwefelsäure und Chlor | 30,67 |
| Pflanzeneiweiss, löslich | 0,5 |
| Desgl. coagulirt | 3,62 |
| Delphinin | 8,10 |
| Schwefelsaures und phosphorsaures Kali, Kalkerde und Talkerde | 5,79 |
| Wasser | 10,0 |
| Ueberschuss | 1,49 |

Lassaigne und Feneulle fanden bei einer von ihnen angestellten Analyse: etwas flüchtiges Oel, blassgelbes fettes Oel, braunes bitteres, durch Bleizucker fällbares Extract, gelbes bitteres Extract, dadurch nicht fällbar; Zucker, Gummi, stickstoffhaltige Materie, unlöslich in Alkohol und durch Gerbsäure fällbar; Pflanzeneiweiss, äpfelsaures Delphinin, nebst Kalk- und Kalisalzen.

Das Delphinin ist bereits Bd. VI. p. 341 beschrieben worden, so wie auch zugleich das Staphisain, eine andere problematische basische Substanz, welche Couërbe in dieser Pflanze gefunden zu haben glaubt.

*Epidendron Vanilla.* Die unter dem Namen Vanille

im Handel vorkommenden Fruchtschoten enthalten nach der Analyse von Bucholz:

| | |
|---|---|
| Braungelbes, fettes Oel, unangenehm riechend, ranzig schmeckend | 10,8 |
| Weiches Harz, in Aether wenig löslich, beim Erhitzen nach Vanille riechend | 2,3 |
| Schwach bitteres Extract mit essigsaurem Kali | 16,8 |
| Extract, die Eisenoxydsalze grünfärbend, die Lösung von Brechweinstein schwach trübend, Leim nicht fällend, fällbar durch Gallusinfusion | 9,0 |
| Zucker oder Syrup, benzoësäurehaltig | 7,3 |
| Extractabsatz durch Kali ausgezogen | 7,1 |
| Gummi | 11,2 |
| Stärkeartige Substanz | 2,8 |
| Stärkegummi, mit Kali ausgezogen | 5,9 |
| Benzoësäure | 1,1 |
| Unlösliche Pflanzenfaser | 20,0 |

Bei der Destillation mit Wasser wurde kein flüchtiges Oel erhalten. Die in den Schoten liegenden Krystalle hat man für Benzoësäure gehalten, was sie aber nicht sind. Dieser krystallinische Körper scheint eine Art Stearopten zu sein. Nach Bley hat er vollkommen die Krystallform der Benzoësäure; er bildet theils biegsame sechsseitige Nadeln mit 2 breiteren Seiten, theils Blätter, ist durchscheinend, *ohne* Perlmutterglanz, schmilzt und verflüchtigt sich in der Lichtflamme, mit einem anfangs schwachen, unangenehmen Geruch, der aber hierauf dem von erhitztem Fett ähnlich wird. Er reagirt nicht sauer, löst sich zu einem gewissen Grade in Wasser, aber leicht in wasserfreiem Alkohol und Aether. In der Asche fand sich Kupferoxyd, ausserdem kohlensaures Kali, Natron, Kalkerde und Talkerde, schwefelsaure Salze, Chlorüre, Thonerde und Eisenoxyd.

*Ervum Lens.* Nach der Analyse von Einhof enthalten die Linsen:

| | |
|---|---|
| Zuckerhaltiges Extract | 3,12 |
| Gummi | 5,99 |
| Stärke | 32,81 |
| Pflanzenleim | 37,32 |
| Lösliches Pflanzeneiweiss | 1,15 |

Sauren phosphorsauren Kalk . . . . . . . . . . 0,57
Schalen mit stärkeartigem Faserstoff und coagulirtem Pflanzeneiweiss . . . . . . . . . . . . 18,75

Nach Fourcroy und Vauquelin enthalten die Linsen ausserdem ein dickes, grünes Oel und in den Schaalen eisenschwärzende Gerbsäure.

*Evonymus europaeus.* Aus den Samen der Beeren dieses Strauchs wird in der Schweiz ein fettes Oel gepresst, welches von Riederer untersucht worden ist. Dieses Oel ist in Masse braungelb, in dünnen Lagen gelb, besitzt einen unangenehmen, dem Rüböl nicht unähnlichen Geruch, schmeckt anfangs fettig, hintennach aber scharf, und lässt ein kratzendes Gefühl im Schlunde zurück. Wasser, womit das Oel geschüttelt wird, nimmt etwas von der Schärfe daraus auf und erhält die Eigenschaft, Lackmus zu röthen. In 35 procentigem Alkohol ist es grösstentheils auflöslich. Das Unlösliche ist consistenter, als das Oel, und schmeckt wenig bitter. Die Lösung dagegen schmeckt bitter und röthet Lackmus. Von Aether wird es vollkommen aufgelöst. Wird diese Lösung mit kaustischer Talkerde behandelt, so nimmt diese die freie Säure darin weg. Aus dem Aether setzt sich dann beim langsamen Verdunsten zuerst eine butterartige Masse ab, und hierauf warzenförmige Krystalle, die anfänglich fettig und hinterher scharf schmecken. Dieses Oel hat seine von fetten Oelen abweichenden Eigenschaften durch zwei darin aufgelöste fremde Substanzen, eine flüchtige fette Säure und ein scharfes Harz.

Die flüchtige fette Säure wird auf die gewöhnliche Weise durch Verseifung und Destillation der Seifenauflösung mit Weinsäure oder Phosphorsäure erhalten. Hierbei geht sie mit dem Wasser über, aber sie ist nicht näher untersucht worden. Er gibt auch eine andere Bereitungsmethode an, nach welcher das Oel in einem Gemische von Alkohol und Aether aufgelöst, und dann eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd in Alkohol zugesetzt wird, so lange der Niederschlag einer pflasterartigen Masse gleicht. In dieser ist dann die flüchtige Säure enthalten und kann daraus durch Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff abgeschieden werden. Die Säure soll durch gelindes Verdunsten concentrirt werden können.

Das bittere Harz erhielt Riederer, als er die Lösung des Oels in Alkohol über Talkerdehydrat zur Trockne verdunstete, wobei das Oel in Talkerdeseife verwandelt wurde. Der Rückstand wurde hierauf mit kaltem Alkohol ausgezogen, welcher nachher das Harz zurückliess. Es besitzt einen bitteren, aber nicht scharfen Geschmack. Dieses Harz ist nicht elektronegativ und bleibt in der Lösung zurück, wenn die Lösung des Oels in Alkohol vollkommen mit Alkohol ausgefällt wird.

Dieses Oel scheint eine ausführlichere Untersuchung zu verdienen. In der Schweitz wird es theils als Lampenöl, theils gegen Ungeziefer in den Haaren angewendet

*Fagus Sylvatica.* Die Bucheln enthalten eine eigenthümliche narcotische Substanz, deren von Buchner und Herberger unter dem Namen *Fagin* erwähnt worden ist. Sie ist bis jetzt sehr wenig untersucht worden. Herberger gibt an, dass sie in isolirtem Zustande zähe und klebend sei, eine bräunlich gelbe Farbe habe, die durch Blutlaugenkohle nicht weggenommen werde, und einen widrigen Geruch und bittern, kratzenden Geschmack besitze. Sie ist flüchtig, wird aber bei der trocknen Destillation theilweise zersetzt. Mit Dämpfen von Wasser und Alkohol kann sie unverändert destillirt werden. Sie wird von Waser und Alkohol, aber von Aether nur wenig gelöst. Concentrirte Säuren zerstören sie.

Zanon gibt darüber folgendes an: Sie wird erhalten, wenn man, durch Pressen von fettem Oel wohl befreite, Bucheln mit Wasser auszieht, die emulsionähnliche Auflösung mit Kalkerdehydrat vermischt, damit zur Trockne verdunstet und den Rückstand mit kaltem Spiritus auszieht. Der Alkohol wird zum grossen Theil wieder abdestillirt, die Flüssigkeit filtrirt, und zur Trockne verdunstet. Hieraus zieht Wasser dann das Fagin mit schön gelber Farbe aus und lässt es als eine schön gelbe, zähe Masse zurück, die alkalisch reagirt, süsslich und eigenthümlich schmeckt, und mit Schwefelsäure ein in Prismen krystallisirendes graugelbes Salz liefern soll. Zugleich aber gibt er an, dass dieselbe gelbe Base durch Alkalien aus einer Emulsion der Bucheln gefällt werde, was ihrer Löslichkeit in Wasser zu widersprechen scheint.

*Ficus domestica.* Die trocknen Feigen enthalten nach Bley

| | |
|---|---|
| Fett . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,9 |
| Zucker, welcher nicht krystallisirt erhalten werden konnte . . . . . . . . . . . . . . . . | 62,5 |
| Extractivstoff mit Chlorcalcium . . . . . . . . . . | 0,4 |
| Gummi mit einem phosphorsauren Salze . . . . . | 5,2 |
| Pflanzenfaser und Samenkerne . . . . . . . . . . | 15,0 |
| Wasser . . . . . . . . . . . . . . . . . | 16,0 |
| | 100,0 |

Der Angabe, dass der Zucker nicht krystallisire, widerspricht das Zuckermehl, womit die Oberfläche der trocknen Feigen überzogen ist. Die Pflanzenfaser und Samen geben 0,6 Asche, welche aus schwefelsaurem Kali, kohlensaurer Kalkerde und Talkerde, Eisenoxyd, Kieselerde und Chlorcalcium bestand. Das letztere kann jedoch unmöglich in einer mit Wasser ausgelaugten Substanz und zusammen mit schwefelsaurem Kali vorhanden sein.

*Fragaria vesca.* Die Zusammensetzung der Erdbeeren ist noch unbekannt. Scheele fand, dass die Säure derselben halb aus Aepfelsäure und halb aus Citronensäure besteht. Sie enthalten einen angenehm riechenden, flüchtigen Stoff, den man in dem Wasser, welches mit den Beeren destillirt wird, aufgelöst erhält, und in der Medicin gebrauchte man sonst, unter dem Namen *Aqua fragorum*, ein über Erdbeeren destillirtes Wasser.

*Hordeum vulgare.* Die Gerste ist, sowohl in reifem, als in unreifem Zustande, von Einhof untersucht worden. In der reifen Gerste fand er: Wasser 11,20, Hülse oder Kleie 18,75 und Mehl 70,05. Ich erwähnte schon früher der Schwierigkeit, bei der reifen Gerste die Stärke von dem Pflanzenleim zu trennen. Einhof bestimmte daher ihr Gewicht zusammen, welches von 100 Th. Mehl 67,18 betrug, und sich aus dem Wasser, worin das in einem leinen Sack enthaltene Mehl geknetet war, abgesetzt hatte. In dem Sack blieb Pflanzenfaser, verunreinigt durch Pflanzenleim und Stärke, 7,29. Aus dem abfiltrirten Wasser wurde durch Kochen 1,15 coagulirtes Pflanzeneiweiss, und durch weiteres Eindampfen ein Extract erhalten, aus dem Alkohol 3,52 Pflanzenleim und 5,21 Zucker auflöste, die durch Zusatz von

Wasser und Abdestilliren des Alkohols getrennt wurden, indem der Pflanzenleim ungelöst, und der Zucker, der auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden konnte, in der Flüssigkeit blieb. Der Alkohol hatte 4,62 Gummi und 0,24 phosphorsauren Kalk, die durch Wasser getrennt wurden, ungelöst gelassen. Das letztere Salz war in der Phosphorsäure aufgelöst, die vom Alkohol mit dem Zucker aufgenommen worden war. Das Mehl enthielt 9,37 Wasser (Verlust 1,42). — Zu diesen Bestandtheilen fügen Fourcroy und Vauquelin noch einen anderen, nämlich Fuselöl, welches nach ihnen durch Alkohol aus der Gerste ausgezogen wird und 1 Proc. von dem Gewicht der Gerste beträgt, was ganz gewiss zu viel ist. Sie fanden, dass Gerstenmehl, 30 Stunden lang mit einer sehr grossen Menge Alkohols digerirt, diesem eine gelbe Farbe und Fuselgeruch ertheilte, welchen letzteren der Alkohol nach dem Verdünnen mit Wasser und Abdestilliren beibehielt. Der Alkohol hatte 8 Proc. vom Gewicht der Gerste aufgelöst, wovon 7 Proc. ein löslicher Zucker, und 1 Proc. von jenem Oele war, welches sie als Fuselöl beschrieben (Bd. VI. p. 610); da es aber durch Einhofs Versuche bekannt ist, dass der Alkohol aus dem Mehl auch Pflanzenleim auflöst, so ist es klar, dass ihr Oel höchstens ein durch Fuselöl verunreinigter Pflanzenleim war. Indessen ist es gewiss, dass dieses Oel in der Gerste enthalten ist und dass seine Gegenwart im Branntwein hiervon abzuleiten ist. Proust hat in der Gerste noch einen andern Bestandtheil gefunden, den er Hordeïn nennt (S. Pflanzenfaser) und sich von der Stärke sowohl durch kaltes als kochendes Wasser trennen lassen soll. Proust fand, dass, nach dem Ausziehen der Gerste mit Wasser, 89 bis 90 Procent mehliger Substanz zurückblieben, wovon 32 bis 33 Stärke und 57 bis 58 Hordein waren, in welchen dann freilich zugleich das, was Einhof Kleie nennt mit eingerechnet ist. Durch das Malzen vermindert sich die Menge dieses Hordeïns beträchtlich. Das Malz gibt 30 Proc. in Wasser löslicher Stoffe und 70 Proc. zurükbleibenden Mehls, wovon 57 bis 58 Stärke und 12 bis 13 Hordein sind. Man sieht aus diesen Angaben, dass hierbei Proust auf den Gehalt der Stärke an Pflanzenleim und den Gehalt des Mehls an zermahlener Kleie nicht aufmerksam war, und dass es daher sehr möglich ist, dass sein Hordeïn sich bei

einer richtigen Untersuchung als ein inniges Gemenge von Kleie mit Stärke und Pflanzenleim, die sich beim Keimen von einander trennen, ausweisen wird.

Unreife, ausgewachsene aber noch grüne Gerste gibt, nach Einhofs Untersuchung, Stärke und Pflanzenleim viel leichter in getrenntem Zustande, wenn man die dicke milchähnliche Masse, die von der Hülse umschlossen ist, durch Stampfen in Wasser aufschlämmt. Die unreife Gerste enthält: grüne Hülse mit beifolgendem grünen Satzmehl 15,97. Die davon abgeschiedene Flüssigkeit enthält auf 52,08 Th. Wasser: Stärke, die zuerst niederfällt und durch erneuertes Aufschlämmen in Wasser geschieden wird in reine Stärke, 14,58, die sich in schneeweissen Körnern absetzt, und in Pflanzenleim, der suspendirt abgegossen werden kann und mit dem, von dem ersten Niederschlage abgegossenen vermischt und von der trüben Flüssigkeit abfiltrirt 1,77 beträgt; Pflanzenleim mit saurem phosphorsauren Kalk, der sich beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit absetzt, 0,45, und endlich in dem eingekochten Extract einen nicht krystallisirenden Zucker, der von Alkohol aufgelöst wird, nebst etwas braunem Extractivstoff, 5,55, und statt des Gummis in der reifen Gerste, einen in Alkohol unlöslichen braunen, bitteren Extractivstoff, ganz ähnlich dem, welcher sich in den grünen Gerstenstängeln befindet (vergl. oben).

Die Gerste ist zuweilen einer Krankheit unterworfen, die man Rost der Gerste nennt und darin besteht, dass die Samenhülse, statt mit Samen, mit einem schwarzen Pulver erfüllt ist. Dieses Pulver ist von Einhof untersucht worden. Es röthet Lackmuspapier. Wasser nimmt daraus etwas Phosphorsäure und schwarzes Extract auf, zieht jedoch nicht alle Säure aus. Salpetersäure löst nichts davon auf, was durch Ammoniak fällbar wäre. Alkohol zieht eine geringe Menge einer braunen, stickstoffhaltigen, durch Wasser nicht fällbaren Materie aus. Kaustisches Kali entwickelt mit dem schwarzen Pulver kein Ammoniak, färbt sich dunkelbraun, indem es einen braunen Stoff auflöst, der durch Säuren fällbar ist und bei der Destillation Ammoniak gibt. Der unlösliche Rückstand ist kohlschwarz, verglimmt auf Kohlen, ohne zu rauchen, und gibt bei der trockenen Destillation ³/₄ seines Gewichts Kohle. Der Rost enthält keine Stärke,

da die kohlige Substanz in Kali nicht aufquillt und beim Kochen mit Wasser keine Stärkeauflösung gibt.

*Humulus Lupulus.* Der Hopfen ist in den letzteren Jahren der Gegentsand mehrerer Untersuchungen gewesen. Ives machte auf einen gelben pulverförmigen Stoff aufmerksam, womit die Schuppen des Hopfens überkleidet sind, dessen Menge bis 16 Procent vom Gewicht des Hopfens beträgt, und der, nach seinen Versuchen, hauptsächlich die extractiven Stoffe enthält, die beim Brauen aus dem Hopfen ausgezogen werden. Um diesen Stoff zu erhalten, muss der Hopfen bei + 30° gut getrocknet, in einen leinenen Sack gebracht und das Pulver durch Klopfen und Schütteln ausgebeutelt werden. Dieses Pulver ist dem Samenstaub vom Lycopodium sehr ähnlich und enthält, nach den von Ives damit angestellten Versuchen:

| | |
|---|---|
| Harz | 36 |
| Wachs | 12 |
| Einen eigenen bitteren, in Alkohol und Wasser löslichen Extractivstoff | 11 |
| Gerbsäure | 5 |
| Einen in Alkohol unlöslichen Extractivstoff | 10 |
| Einen unlöslichen Rückstand | 46 |

Ives nannte dieses Mehl Lupulin, eine Benennung, die man später mit mehr Grund dem bitteren Extractivstoff gegeben hat. In den vom Pulver mechanisch befreiten Blättern des Hopfens fand er nur wenig von den löslichen Bestandtheilen des Hopfens. — Kurz nachher folgte auf diese Untersuchungen eine vollständigere Analyse von Payen und Chevallier, und zuletzt eine erneuerte Untersuchung von denselben Chemikern gemeinschaftlich mit Pelletan. Sie fanden, dass die Menge des Hopfenstaubs (des Lupulins von Ives) ungefähr 13 Proc. vom Gewicht der Hopfenzapfen betrug, dass aber davon ungefähr 4 Procent aus fremdem, durch das Beuteln entstandenem Pulver bestehen, so dass der reine Hopfenstaub höchstens 9 Proc. beträgt. Wird dieses Mehl mit Wasser destillirt, so gibt es 2 Proc. seines Gewichts (2/10 Proc. vom Gewicht der Hopfenzapfen) eines farblosen, flüchtigen Oels, welches die Ursache des Geruchs des Hopfens ist und sein Aroma ausmacht. Dieses Oel ist in ziemlicher Menge im Wasser löslich. Das von den ganzen Hopfen-

zapfen abdestillirte Oel scheint schwefelhaltig zu sein, indem das damit übergehende Wasser das Silber schwärzt, und zugleich enthält es essigsaures Ammoniak. Wird der Hopfenstaub mit Alkohol behandelt, so löst dieser 65 Procent davon auf. Wird die Auflösung mit etwas Wasser vermischt und, nach dem Abdestilliren des Alkohols, die zurückbleibende Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, das niedergeschlagene Harz darauf so lange mit Wasser ausgewaschen, als dieses noch etwas auflöst, so bleiben 52,5 Proc. Harz ungelöst zurück Dieses Harz ist rothgelb, riecht schwach hopfenartig, schmeckt schwach aromatisch, etwas lakrizartig, aber nicht bitter, wenn es von dem bitteren Stoff frei ist. Es lässt sich leicht pulvern, und das Pulver hat eine hellere Farbe. In Alkohol und Aether ist es leicht auflöslich. Letzterer lässt den bitteren Stoff ungelöst, wenn das Harz davon enthielt. — Die Auflösung in Wasser enthält den bitteren Stoff, den man *Lupulin* oder *Lupulit* genannt hat, zugleich mit etwas Gerbsäure und Aepfelsäure. Um es rein zu bekommen, wird die freie Säure mit Kalk gesättigt, die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand mit Aether behandelt, der etwas Harz aufnimmt, worauf das Lupulin von dem äpfelsauren Salz durch Alkohol getrennt und dieser abgedampft wird. Die Menge des Lupulins beträgt zwischen 8,3 und 12,5 Procent. Es ist theils weiss oder schwach gelblich, undurchsichtig, theils rothgelb und durchsichtig. Es ist geruchlos, wenn es nicht stark erhitzt wird, wo es dann nach Hopfen riecht; es besitzt den eigenen, bekannten bitteren Geschmack des Hopfens. Es ist in Wasser schwerlöslich, welches bei $+ 100^0$ nicht mehr als 5 Proc. seines Gewichts auflöst; die Auflösung ist blassgelb. Es reagirt weder sauer noch alkalisch, wird nicht von verdünnten Säuren oder Alkalien, und fast nicht von den Auflösungen von Metallsalzen verändert. Wird eine Auflösung von Lupulin in Wasser abgedampft, so bedeckt sie sich mit einer gelbbraunen Haut von Lupulin, welches da, wo es sich an das Gefäss befestigt, zu braunen Tropfen schmilzt, die auf den Boden herunterfliessen. Nach dem Erkalten ist die so geschmolzene Masse braun und spröde. In Alkohol ist es sehr leicht auflöslich, in Aether fast unauflöslich. Es scheint keinen Stickstoff zu enthalten und gibt bei der Destillation kein Ammoniak, aber viel Oel.

Ausserdem enthält der Hopfenstaub Spuren von einem fetten Stoff, Gummi, eine geringe Menge einer stickstoffhaltigen Materie, äpfelsaure, essigsaure, schwefelsaure, phosphorsaure und salzsaure Salze von Kali, Ammoniak, Kalk und Eisenoxyd. — Wasser zieht im Kochen aus dem Hopfenstaub von 19 bis 31 Proc., wobei sich viel Harz auflöst. Ives glaubte, die vom Hopfenstaube befreiten Blätter der Hopfenzapfen enthielten nicht die Bestandtheile des Hopfenstaubes. Payen und Chevallier zeigen das Gegentheil. Die ganzen Hopfenzapfen geben an kochenden Alkohol 36 Proc. ab, die vom Staube befreiten Blätter 26 Proc. — Im Uebrigen fanden sie in allen Theilen des Hopfens gleiche Bestandtheile, wiewohl in veränderlicher Menge.

*Hyoscyamus niger*. Der Samen vom Bilsenkraut enthält, nach der Analyse von Brandes:

| | |
|---|---|
| In Alkohol leichtlösliches, fettes Oel | 19,6 |
| In Alkohol schwerlösliches, fettes Oel | 4,6 |
| Krystallinisches Stearin | 1,4 |
| Zucker | Spur |
| Gummi | 1,2 |
| Pflanzenschleim | 2,4 |
| Stärke | 1,5 |
| In Alkohol unlösliche, aber in Wasser lösliche, durch Galläpfeltinctur fällbare Materie | 3,4 |
| Pflanzeneiweiss, theils löslich, theils coagulirt | 4,5 |
| Unlösliche Pflanzenfaser | 26,0 |
| Wasser | 24,1 |
| Ausserdem Salze von Phosphorsäure mit Kali, Ammoniak, Kalkerde, Talkerde, Manganoxydul und Eisenoxydul, nebst einer Spur von Kupfer | 9,7 |

Spätere Untersuchungen haben gezeigt, dass auch der Hyoscyamus-Samen Hyoscyamin enthält (Bd. VI. pag. 352).

*Illicium anisatum*. Der Sternanis (die Kapseln ohne Samen) ist von Meissner untersucht worden. Er fand darin:

| | |
|---|---|
| Flüchtiges Oel, ein grünes fettes Oel von brennendem Geschmack | 2,8 |
| Ein rothbraunes, geschmackloses Harz, unlöslich in Aether und Oelen | 10,7 |
| Eisengrünende Gerbsäure | 3,2 |

| | |
|---|---|
| Extractivstoff . . . . . . . . . . . . . . . . . | 2,1 |
| Gummi . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 6,0 |
| Gummiartigen Extractivstoff, mit Kali ausgezogen . . | 7,6 |
| Durch Kali ausgezogene Stärke (Pectinsäure?) . . . | 19,8 |
| Benzoësäure . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,2 |
| Sauren äpfelsauren Kalk mit Extractivstoff . . . . . | 8,4 |
| Pflanzenfaser . . . . . . . . . . . . . . . . | 26,4 |
| Wasser . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 8,4 |
| (Ueberschuss) . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,9 |

*Juglans regia.* Die äussere grüne Schale der noch unreifen Wallnüsse wird in der Heilkunde angewendet und ist von Braconnot analysirt worden, welcher darin fand: *harzartiges Blattgrün*, eisengrünende *Gerbsäure*, dunkelbraunen *Absatz*, *Stärke*, *Citronensäure*, *Aepfelsäure*, *oxalsauren* und *phophorsauren Kalk*, *Pflanzenfaser* und in der Asche *Kali* und *Eisenoxyd*. Der ausgepresste Saft der Wallnüsse ist, wie die meisten gerbsäurehaltigen Pflanzensäfte, frisch ausgepresst farblos, wird aber sehr bald dunkelbraun und fängt sehr bald an, Absatz in schwarzbraunen Flocken abzuscheiden. Von salpetersaurem Silber wird er stark gefällt, es bildet sich Absatz, und der Niederschlag schwärzt sich dadurch, dass ein Theil des Silberoxyds dabei reducirt wird.

*Juniperus communis.* Die Wachholderbeeren enthalten zwei Bestandtheile, wegen deren sie gesammelt und gebraucht werden. Der eine davon ist flüchtiges Oel, und der andere Zucker. Das erstere findet sich vorzüglich in den noch grünen ausgewachsenen, und auch in den eben reif werdenden Beeren. In den ganz reifen hat es schon angefangen verharzt zu werden, und in den schwarzen ist es gänzlich in Harz umgewandelt. Der Zucker dagegen, findet sich in der grösten Menge in den dunkelblauen Beeren und ist in den schwarzen, schon trocken gewordenen, grösstentheils wieder zerstört. Es geht daraus hervor, dass die zu verschiedenen Endzwecken eingesammelten Beeren auch eine ungleiche Reife haben müssen. Die Wachholderbeeren sind von Trommsdorff untersucht. Er fand in den eben reifen:

| | |
|---|---|
| Flüchtiges Oel von 0,853 spec. Gew. . . . . . . | 1,0 |
| Wachs, sehr spröde, in koch. Aether u. Alkohol leichtlöslich, auch in kaust. Kali . . . . . . | 4,0 |

| | |
|---|---|
| Harz, schmutzig-grün, an dünnen Kanten durchscheinend, geruch- und geschmacklos . . . . . . . | 10,0 |
| Zucker . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 33,8 |
| Gummi, mit einigen in Alkohol unlöslichen Pflanzensalzen | 7,0 |
| Unlösliche Pflanzenfaser . . . . . . . . . . . . . | 35,0 |
| Ueberschuss . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 3,7 |

Der Zucker ist von eigener Beschaffenheit, er krystallisirt, wiewohl schwierig und dann gewöhnlich in Körnern die in der Luft feucht werden und nicht farblos zu erhalten sind, sondern honiggelbe Farbe haben; er schmeckt weniger süss und süsst weniger als Traubenzucker, ist in kochendem Alkohol löslich, woraus er beim Erkalten grösstentheils niederfällt, ist in Aether unlöslich, geht vermittelst Hefe leicht in Weingährung über, und ist in dem sogenannten Wachholdersyrup mit einem eigenen Extractivstoff von scharfem und etwas gewürzhaftem Geschmack, und mit essigsaurem Kali gemengt.

Bei einer späteren Untersuchung hat Niccollet aus den Wachholderbeeren ein eigenthümliches krystallisirendes Harz, ein weiches, terpenthinartiges Harz und das vorhin erwähnte Wachs ausgezogen. Er destillirte die zerquetschten Wachholderbeeren mit Wasser, um sie von dem grössten Theil des Oels zu befreien, presste das Decoct aus, und behandelte sowohl den Niederschlag aus dem Decoct, als die ausgepresste Masse mit kochendem Alkohol. Aus der erkaltenden Alkohollösung schlug sich das Wachs als ein weisses Pulver nieder; beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols schoss das Harz in Krystallen an, und zuletzt blieb ein grünlicher Terpenthin, welcher Harz, Wachholderbeeröl*) und Blattgrün enthielt, von welchem das krystallisirte Harz durch Auspressen zwischen Löschpapier befreit wurde.

Das Wachs war grünlich und liess sich nicht durch Chlor bleichen. Es ist leicht schmelzbar und riecht dabei aromatisch. In Aether leicht löslich. In Alkohol und flüchtigen Oelen nur im Kochen. Aus dem Alkohol fällt es pul-

*) Aus den Wachholderbeeren kann das Oel nicht vollständig abdestillirt werden, weil alle die kleinen Behälter in den Beeren, die beim Zerquetschen derselben unverletzt bleiben, ihr Oel zurückhalten.

verförmig nieder, aus den Oelen hat es krystallinisches Ansehen unter dem Microscop. Nach einer Analyse von Henry d. J, besteht es aus 65,4 Kohlenstoff, 7,3 Wasserstoff und 27,3 Sauerstoff. Ist diese Analyse richtig, so scheint dieser Körper mit Unrecht Wachs genannt zu werden.

Das krystallisirte Harz ist zuerst grün, kann aber durch widerholte Krystallisationen farblos erhalten werden. Es krystallisirt, dem Anscheine nach, in rhomboïdalen, mannigfaltig verwachsenen Blättern; es ist perlmutterglänzend, spröde, leicht schmelzbar, und in Alkohol, Aether, flüchtigen Oelen löslich; von Chlor wird es verändert. Henry d. J. hat dieses Harz analysirt und gibt an, dass es sich in Gestalt eines weissen, stechend aromatisch, etwas bittermandelartig riechenden Rauches verflüchtigen lasse. Es besteht aus 75,01 Kohlenstoff, 5,1 Wasserstoff und 19,86 Sauerstoff.

Will man aus den Wachholderbeeren den Syrup ausziehen, so muss dies mit den schwach zerstossenen Beeren, entweder durch kalte Maceration oder durch Infusion mit warmem Wasser, aber nicht im Kochen geschehen, weil dabei die Behälter vom flüchtigem Oel leicht zersprengt werden und der Syrup den Geschmack des Oels bekommt.

*Laurus nobilis.* Die Lorbeeren sind von Bonastre analysirt, der in 100 Th. geschälter Beeren fand:

| | |
|---|---|
| Flüchtiges Oel, durch Destillation der Beeren mit Wasser erhalten | 0,8 |
| Einen eigenen krystallinischen Stoff, *Laurin* | 0,5 |
| Grünes fettes Oel | 6,4 |
| Ein mehr festes krystallinisches Fett | 3,5 |
| Weiches halbflüssiges Harz (flüchtiges Oel enthaltend) | 0,8 |
| Stärke | 12,95 |
| Gummi | 8,6 |
| Pflanzenschleim | 3,2 |
| Nicht krystallisirenden Zucker | 0,2 |
| Spur von Pflanzeneiweiss; Pflanzenfaser | 9,4 |
| Salzhaltige Asche | 0,72 |
| Wasser | 3,2 |

Ausserdem enthalten die Lorbeeren eine freie Säure. Der krystallinische Stoff, das *Laurin*, wurde durch Ausziehen der Lorbeeren mit kochendheissem Alkohol und Ab-

destilliren des Alkohols erhalten, indem beim Erkalten der übrigbleibenden Flüssigkeit lange, gelbliche, nadelförmige Krystalle anschossen. Die Flüssigkeit bestand aus zwei Schichten, wovon die obere aus fettem Oel, und die untere aus einer Auflösung in Alkohol bestand. Die Form dieser Krystalle war, obgleich nadelförmig, ein verlängertes Octaëder mit rhombischer Basis, mit Winkeln von 120° und 60°. Das Laurin schmeckt scharf und bitter, riecht wie Lorbeeröl, ist in Wasser unauflöslich und in kaltem Alkohol nur wenig löslich. Von kochendem Alkohol und von Aether wird es bedeutend leichter aufgelöst, und schiesst daraus in asbestähnlichen, zwischen den Zähnen, wie Gyps oder Schwefel, hart und spröde sich zeigenden Nadeln an. Es ist weder sauer noch alkalisch. Bei höherer Temperatur schmilzt es und verflüchtigt sich ohne Rückstand; ob es sich dabei unverändert sublimirt, ist nicht untersucht. Concentrirte Schwefelsäure färbt dasselbe gelb und zuletzt rothgelb. In kalter Salpetersäure wird es flüssig und schwimmt wie ein Oel auf der Oberfläche. Indessen entscheiden die Versuche von Bonastre nicht, zu welcher Klasse von Körpern es zu rechnen ist. Am meisten scheint es mit einem Stearopten, besonders mit dem aus den Gewürznelken, der Tonkabohne oder dem Zimmetöl Aehnlichkeit zu haben. — Was Bonastre weiches Harz nennt, setzt sich ab, wenn die unter dem Lorbeeröl stehende, vom Laurin und gefälltem, festen Fett befreite Flüssigkeit abgedampft wird. Es ist schwarz, klebrig und erhärtet bald in der Luft; schmeckt bitter und scharf, riecht unangenehm und löst sich nicht mehr vollständig in Alkohol auf, der eine zähe, klebrige Substanz ungelöst lässt. Von Aether wird es sehr unbedeutend aufgelöst, dagegen gänzlich von kaustischem Kali. — Das von den Lorbeeren erhaltene flüchtige Oel ist farblos, schmeckt scharf und bitter, und riecht wie Lorbeeren. Es ist bei +12° butterartig, schmilzt bei +30° vollständig, und ist unter +12° fest und dann schmutzig-weiss. Das Decoct von Lorbeeren ist, wie das von Paradieskörnern und Cardamomen, dick und schleimig von aufgelöster Stärke und eingemischtem Schleim.

*Laurus Pichurim.* Die Pichurimbohnen sind die vom Embryo getrennten Samenlappen der von der Schale befreiten

ten Frucht, die von zweierlei Grösse vorkommen, aber eine für die andere gebraucht werden. Lange Zeit sind sie von *Laurus pichurim* abgeleitet worden. Martius hat aber gezeigt, dass sie von zwei früher unbekannten Species der Gattung *Ocotea* abstammen, die Martius *Ocotea puchury major* und *minor* nennt, nach dem indianischen Namen der Bohnen *Puchury* oder *Puhury*. Sie stammen aber nicht von der Species von *Ocotea* ab, welche Humboldt *Ocotea pichurim* nennt. Die Pichurimbohne hat in der Zusammensetzung grosse Aehnlichkeit mit den Lorbeeren. Nach der Analyse von Bonastre enthält sie:

| | |
|---|---|
| Flüchtiges Oel | 3,0 |
| Fettes, butterartiges Oel | 10,0 |
| Festes Fett oder Stearin | 22,0 |
| Weiches Harz | 3,0 |
| Braunen Extractabsatz | 8,0 |
| Gummi | 12,0 |
| Stärke | 11,0 |
| Pflanzenschleim | 1,2 |
| Nicht krystallisirenden Zucker | 0,8 |
| Freie Säure und Salze | 1,9 |
| Pflanzenfaser | 20,0 |
| Feuchtigkeit | 6,0 |
| Verlust | 1,2 |

Bei der Destillation der Pichurimbohne mit Wasser erhält man ein festes flüchtiges Oel, im Geruche dem von Lorbeeren sehr ähnlich, zugleich aber an den von Sassafras erinnernd. Es hat einen scharfen und brennenden Geschmack. Kalter Alkohol trennt es in ein mehr riechendes Elaeopten und ein fast geruchloses Stearopten, welches sich in weissen, glänzenden, glimmerartigen Blättchen abscheidet. Als bei der Destillation des Oels aus den Bohnen etwas Schwefelsäure zum Wasser gesetzt wurde, um das Schleimigwerden der Masse durch die Auflösung der Stärke zu verhindern, so wurde ein hellgelbes, flüssiges, flüchtiges Oel von einem mehr unangenehmen, mehr brenzlichen Geruch erhalten. — Das Stearopten in dem destillirten Oel der Pichurimbohnen scheint dem Laurin in den Lorbeeren zu entsprechen. — Werden die Bohnen mit kaltem Alkohol ausgezogen und diese Auflösung bis zu einer gewissen Concentra-

tion destillirt, so findet man sie nach dem Erkalten in drei Schichten getrennt, wovon die oberste ein butterähnliches, fettes Oel, die mittelste eine Auflösung von eisenschwärzender Gerbsäure und Zucker in alkoholhaltigem Wasser, und die unterste ein weiches, dem aus den Lorbeeren analoges Harz ist. Kochender Alkohol zieht aus den mit kaltem Alkohol behandelten Bohnen das feste Fett oder Stearin aus, das sich beim Erkalten der Flüssigkeit absetzt. Wasser zieht Gummi, und Alkali den braunen Farbstoff aus, der eigentlich Gerbsäureabsatz zu sein scheint, wahrscheinlich mit gerbsäurehaltigem, durch Säuren fällbarem Pflanzeneiweiss. Er brennt wie Absatz, riecht aber dabei schwach ammoniakalisch.

*Linum usitatissimum.* Nach der Analyse von Leo Mayer enthält der trockne Leinsamen:

| | |
|---|---|
| Fettes Oel | 11,265 |
| Wachs | 0,146 |
| Weiches Harz | 2,488 |
| Harzartige färbende Materie | 0,550 |
| Gelbe, der Gerbsäure ähnliche Materie | 0,926 |
| Gummi | 6,154 |
| Pflanzenschleim | 15,120 |
| Stärke | 1,480 |
| Gluten | 2,932 |
| Pflanzeneiweiss | 2,782 |
| Zuckerartigen Extractivstoff | 10,884 |
| Umhüllung, welche Pflanzenschleim, der nicht ausgezogen worden ist, enthält | 44,382 |

Ausserdem enthält derselbe freie Essigsäure, essigsaures und schwefelsaures Kali, Chlorkalium, phosphorsaure und schwefelsaure Kalkerde, phosphorsaure Talkerde und Kieselerde. Vauquelin fand, dass kochendes Wasser ¼ seines Gewichts Schleim auszieht, der zugleich freie Essigsäure, essigsaures Kali und Kalk, schwefelsaures und phosphorsaures Kali, Chlorkalium, phosphorsauren Kalk und Kieselerde enthält.

*Lolium temulentum.* Dieser Grassamen ist bekannt, wegen der giftigen und berauschenden Wirkungen, die durch Getreide entstehen, dem er beigemengt ist. Er ist von Bley analysirt worden, welcher darin fand:

| | |
|---|---|
| Blattgrün | 7,50 |
| Weiches Harz | 3,50 |
| Bitteren, in Wasser und Alkohol löslichen Extractivstoff mit Salzen | 6,00 |
| Gummi mit Salzen | 9,00 |
| Zucker | 0,70 |
| Pflanzeneiweiss | 0,65 |
| Nur im Wasser löslichen Extractivstoff mit äpfelsaurer Kalkerde | 1,55 |
| Stärke | 29,90 |
| Stärkegummi und coagulirtes Eiweiss | 2,90 |
| Pflanzenleim | 0,80 |
| Pflanzenfaser | 11,00 |
| Wasser | 20,00 |
| | 93,50 |

Der narcotische Stoff ist in Alkohol und Aether nicht löslich, sondern in dem Extractivstoff enthalten, welcher nur von Wasser aufgelöst wird, woraus er sich aber nicht abscheiden liess.

*Menispermum Cocculus.* Die Kockelkörner enthalten, nach der Analyse von Boullay: *fettes Oel*, *Talg*, *gelben* extractiven *Farbstoff*, *Picrotoxin*, (Siehe weiter unten) *Pflanzeneiweiss*, *Pflanzenfaser* und *Salze* von Schwefelsäure, Salzsäure und Phosphorsäure mit Kali und Kalk, und in der Asche Kieselerde und Eisenoxyd. Wittstock hat in 100 Theilen Kockelkörnern gefunden 32⅓ Theile innere Substanz, die durch Auspressen 11,2 Procent Oel und 21,13 Procent ausgepresste Masse lieferte. Die letztere gab ⅓ Procent vom Gewicht der Kockelkörner an Picrotoxin. — Boullay hat in den Kockelkörnern eine eigenthümliche Säure zu finden geglaubt, welcher er den Namen Menispermsäure gegeben hat; aber Casaseca hat gezeigt, dass eine solche Säure darin nicht vorhanden sei, und dass das Fett, dessen Boullay erwähnt, nur ein Gemisch von Oelsäure und Margarinsäure sei. Hierauf hat Boullay die Kockelkörner einer neuen Untersuchung unterworfen und zu beweisen gesucht, dass die alkoholische Mutterlauge, woraus das Picrotoxin sich abgesetzt hat, durch Verdunstung einen krystallisirten Körper liefere, welcher geschmacklos sei, das Lack-

mus röthe, sich in Wasser wenig auflöse, und mit den Alkalien krystallisirbare Verbindungen bilde. Diesen Körper hat er *Menispermsäure* genannt.

Bei einer von Pelletier, in Gemeinschaft mit Couërbe, angestellten Analyse der Kokelkörner entdeckten diese ferner zwei Körper, welche sie *Menispermin* und *Paramenispermin* nannten, und deren ich bereits bei den Salzbasen Bd. VI. p. 363 erwähnt habe. In den Schalen der Kockelkörner fanden sie Wachs, Fett, Blattgrün, Harz, Gummi, Stärcke, Unterpicrotoxinsäure, Menispermin, Paramenispermin, salpetersaures und schwefelsaures Kali, Chlorkalium, pflanzensaure Salze von Kali und Kalkerde, sowie die Oxyde von Eisen, Mangan und Kupfer. In den Kernen fanden sie Picrotoxin, Harz, Gummi, fette Säuren, Wachs, Aepfelsäure, Pflanzenschleim, Stärcke, Pflanzenfaser, Chlorkalium und Salpeter. Dagegen fanden sie die von Boullay angegebene Menispermsäure nicht.

*Picrotoxin.* Diese Substanz wurde von Boullay entdeckt, welcher ihr diesen Namen gab, von πικρος, bitter und toxicum, Gift. Nachdem die Pflanzenbasen entdeckt waren, glaubte Boullay Grund zu haben, das Picrotoxin auch als eine solche zu betrachten, indem er damit krystallisirende Salze mit verschiedenen Säuren dargestellt haben wollte. Aber zuerst zeigten Casaseca und hierauf Pelletier und Couërbe, dass das Picrotoxin zwar von saurem Wasser aufgelöst werde, dass aber das, was aus der sauren Auflösung nach dem Verdunsten auskrystallisire, reines Picrotoxin sei. Pelletier und Couërbe gingen dann zum entgegengesetzten Extrem über, das Picrotoxin nämlich als eine Säure zu betrachten, weil es auch von alkalischem Wasser in grösserer Menge aufgelöst werde, als von reinem Wasser. Sie nennen es daher Picrotoxinsäure; eine bestimmte Verbindung desselben mit Basen konnten sie aber nicht hervorbringen.

Boullay erhielt das Picrotoxin auf folgende Weise: Die Kockelkörner werden von der Schale befreit, zerstossen und mit Wasser ausgekocht, so lange dasselbe noch etwas auflöst, worauf das Decoct zum Extract abgedampft wird. Dieses wird mit Alkohol von 0,827 ausgezogen. Diese Auflösung wird filtrirt und einige Tage lang an einem kühlen

Ort gelassen, während dessen sich auf den Seiten des Gefässes Tropfen von einem eigenen festen und krystallinischen Fett absetzen. Die klare Flüssigkeit wird abgegossen und der Alkohol abdestillirt. Der extractartige Rückstand wird mit etwas Wasser angerührt, und mit $^1/_6$ seines Gewichts gebrannter Talkerde gut vermischt, worauf man die Masse eintrocknet. Das Extract enthält viel freie Säure und noch mehr von dem erwähnten Fett, welche sich nun mit der Talkerde verbinden und unauflöslich werden. Die Masse wird hierauf mit Weingeist von 0,87 so lange gekocht, als dieser noch etwas auflöst. Die Flüssigkeit wird abgegossen und mit Blutlaugenkohle vermischt, wodurch sie ihre Farbe grösstentheils verliert. Sie wird hierauf filtrirt und abgedampft, wobei das Picrotoxin verworren anschiesst. Von Neuem in Weingeist aufgelöst und dem freiwilligen Abdampfen überlassen, schiesst es in Gruppen aus kleinen, glänzenden, farblosen, durchsichtigen, vierseitigen Prismen an.

Wittstock presst aus den entschälten Kockelkörnern das fette Oel aus, zieht die ausgepresste Masse einige Mal mit Alkohol aus, destillirt diesen dann ab, kocht den erstarrten Rückstand mit Wasser, wobei sich Oel abscheidet, das man abschöpft, und lässt dann das Picrotoxin an einem warmen Orte anschiessen. Durch Umkrystallisiren aus alkoholhaltigem Wasser wird es weiss erhalten. Aus 16 Unzen Kockelskörnern erhielt er so 2 Drachmen oder $^1/_{64}$ Picrotoxin.

Pelletier und Couërbe bereiten aus den zerstampften Kernen ein Alkoholextract und ziehen daraus das Picrotoxin mit kochendem Wasser, welches nach der Sättigung abgegossen und mit einigen Tropfen Säure versetzt wird, worauf daraus das Picrotoxin beim Erkalten anschiesst. — Bei Wittstock's Bereitungsmethode scheint eine Portion Picrotoxin in der Alkohollösung verloren zu gehen, und bei Pelletier's und Couërbe's Methode ein Theil in den Kernen beim Ausziehen zurückzubleiben.

Das Picrotoxin hat folgende Eigenschaften: Es krystallisirt theils in kurzen Nadeln, theils in haarfeinen Fasern, theils in durchscheinenden harten Körnern oder in warzenförmigen, aus feinen Nadeln zusammengewebten Massen. Es besitzt keinen Geruch, aber einen unerträglich bitteren

Geschmack, reagirt weder sauer noch alkalisch, wird bei der trocknen Destillation zerstört, liefert dabei aber keine ammoniakalische Producte. Bei + 14° bedarf es 150 Th. Wassers zur Auflösung, aber es wird schon von 25 Th. kochenden Wassers aufgelöst. Alkohol von 0,800 löst beim Kochen ⅓ seines Gewichts auf, und alkoholfreier Aether 0,4 von seinem Gewicht. Von fetten und flüchtigen Oelen wird es nicht aufgelöst. Von verdünnten Säuren wird es in etwas grösserer Menge aufgelöst, als von reinem Wasser, und krystallisirt daraus beim Verdunsten, ohne mit der Säure verbunden zu sein. Von concentrirter Essigsäure wird es in reichlicher Menge aufgelöst. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit safrangelber Farbe, die allmälig rothgelb wird. Salpetersäure bildet damit Oxalsäure. Verdünnte Alkalien lösen es in Menge auf, werden aber davon nicht gesättigt. Säuren fällen es daraus nicht. Von concentrirtem Kalihydrat wird es allmälig zerstört, vermuthlich durch Mitwirkung der Luft, dabei wird die Lösung braun, und dann fällen Säuren ein braunes Pulver daraus. Pelletier und Couërbe sättigten verdünntes Kalihydrat mit Picrotoxin, und fällten diese Lösung mit Salzen von Erden, Metalloxyden und Pflanzenbasen. Diese Verbindungen betrachten sie als picrotoxinsaure Salze. Mit Bleioxyd bildet Picrotoxin eine lösliche Verbindung, die jedoch durch die Kohlensäure der Luft ausgefällt wird.

Das Picrotoxin ist von Pelletier und Couërbe und von Oppermann analysirt worden. Folgende sind die Resultate ihrer Analysen:

| | Pelletier und Couërbe. | | | Oppermann. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Gefunden. | At. | Berechnet. | Gefunden. | At. | Berech. |
| Kohlenstoff | 60,91 | 12 | 60,96 | 61,434—61,53 | 10 | 61,67 |
| Wasserstoff | 6,00 | 14 | 5,80 | 6,110— 6,22 | 12 | 6,04 |
| Sauerstoff | 33,09 | 5 | 33,24 | 32,456—32,25 | 4 | 32,29 |

Nach der ersten Analyse würde das Atomgewicht = 1504,516, und nach der letzteren nur 1239,26 sein. Pelletier und Couërbe suchten das von ihnen angegebene Atomgewicht durch die Analyse der Bleiverbindung zu bestätigen; aber der eine ihrer Versuche gab 1510,7 und der andere 1704,4, wodurch diese Controle alle Zuverlässigkeit verliert.

Das Picrotoxin ist giftig. Innerlich bewirkt es Rausch, Schwindel, Convulsionen, und in grösseren Dosen den Tod. Die Kockelkörner verdanken die Eigenschaft, Läuse auf dem Kopfe zu tödten und Fische so zu betäuben, dass sie mit den Händen gefangen werden können, ihrem Gehalt an Picrotoxin.

**Unterpicrotoxinsäure.** Unter diesem, gewiss nich zulässigen Namen beschreiben Pelletier und Couërbe einen andern elektronegativen Körper, welchen sie aus den Schalen der Kockelkörner mit Alkohol ausgezogen haben. Das Alkoholextract wird nach einander mit kochendem Wasser, saurem Wasser und Aether behandelt, um davon Extractivstoff, Menispermin und Paramenispermin, so wie auch Harz und Fett zu entfernen; das, was dann ungelöst zurückbleibt, ist die in Frage stehende Säure, sie ist eine dunkelbraune Masse, die durch kochendes Wasser aufgeweicht aber nicht gelöst wird, von Alkohol und Alkali aber aufgelöst, und aus der letzteren Lösung durch Säuren als ein braunes Pulver gefällt wird. Sie besitzt also, soweit man nach der Beschreibung urtheilen kann, die Eigenschaften, wodurch sich der Absatz der Extracte auszeichnet. Sie fanden sie zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 64,14 | — | 11 | — | 63,60 |
| Wasserstoff | 6,09 | — | 13 | — | 6,13 |
| Sauerstoff | 29,77 | — | 4 | — | 30,27 |

Das Atomgewicht, 925,438, ist durch keinen Versuch über die Sättigungscapacität controlirt worden, und ist also ganz unzuverlässig. Die angegebene Anzahl von einfachen Atomen ist nach ihrer Analyse von der Art, dass sie von jedem Element 1 Atom weniger enthält als das Picrotoxin. Diesen Umstand führen sie als die Veranlassung zu dem obigen Namen an.

*Momordica Elaterium.* Die Bestandtheile in dem ausgepressten Safte dieser Frucht sind von Braconnot untersucht worden, welcher fand, dass nach dem Aufkochen, wobei sich das Pflanzeneiweiss abschied, und Abdampfen in dem Extract enthalten ist:

Ein eigener bitterer Stoff . . . . . . . . . . . . . . 40,3

| | |
|---|---|
| Ein in Alkohol unlöslicher, von Galläpfelinfusion fällbarer (stärkeartiger?) Stoff . . . . . . . . . | 34,7 |
| Salpeter . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 6,9 |
| Kalisalz mit einer der Aepfelsäure ähnlichen Säure . | 2,8 |
| Kalksalz mit derselben Säure . . . . . . . . . . | 7,0 |
| Schwefelsaures Kali und Chlorkalium . . . . . . . | 8,3 |

Den bitteren Stoff erhält man durch Behandlung des Extracts mit Alkohol, welcher den Salpeter und die durch Galläpfelinfusion fällbare Substanz ungelöst lässt. Beim Abdampfen des Alkohols setzt sich noch etwas Salpeter ab. Die abgedampfte Masse wird in Wasser aufgelöst und durch Bleizucker gefällt, der, ausser Aepfelsäure, noch eine Portion des in Alkohol schwerlöslichen, durch Galläpfelinfusion fällbaren Stoffs abscheidet, nach dessen Wegschaffung das Bleioxyd und das Kali durch Weinsäure ausgefällt werden, worauf man die Flüssigkeit zur Honigdicke abdampft, mit Alkohol von den weinsauren Salzen auszieht und abdampft. Er ist indessen noch nicht rein, sondern enthält noch Salpeter und Chlorkalium, weshalb er beim Glühen letzteres und kohlensaures Kali nebst kohligem Rückstand hinterlässt. Der bittere Stoff hat eine braune Farbe und einen sehr bitteren Geschmack. In Alkohol ist er leicht, in Aether schwerlöslich, und wird nicht von Barytwasser, Alaun oder Metallsalzen gefällt. Mit Alaun und Alkali gibt er einen gelben Niederschlag; Eisenvitriol färbt die Auflösung tiefer. Von Galläpfelinfusion wird er stark gefällt.

Paris hat ebenfalls den Saft dieser Frucht untersucht, aber mit ganz verschiedenen Resultaten. Er fand, dass Alkohol von 0,817 aus dem daraus bereiteten Extract 12 Proc. auszieht und sich dadurch grün färbt. Aus der nach Abdampfung des Alkohols zurückbleibenden grünen Masse zieht kochendes Wasser eine sehr geringe Menge eines äusserst bitteren Stoffs aus, wobei sich das Wasser braungelb färbt. Der im Wasser unlösliche Theil ist ein weiches, grünes Harz, in Alkohol mit grüner Farbe auflöslich und daraus durch Wasser fällbar; diese Auflösung riecht ekelhaft, schmeckt aber schwach. Von Alkali wird es aufgelöst und daraus durch Säuren gefällt. Eine sehr geringe Menge davon (1/8 Gran) purgirt sehr heftig. Paris glaubt, dass die drastischen Wirkungen von Elaterium nigrum ausschliesslich diesem Harz

angehören, und nennt es deshalb Elatin. Die relative Menge von Harz und in Wasser löslichem, bitterem Stoff wurde nicht bestimmt, aber es ergab sich durch Versuche, dass letzterer keine purgirende Eigenschaft habe. Ausserdem fand er in dem in Alkohol unlöslichen Theil vom Extract Stärke, wie sie nach dem Kochen mit Wasser wird und von Jod blau werdend, 28, Extractivstoff, ohne alle purgirende Wirkung, 26, Pflanzeneiweiss 5,0, beim Auspressen oder Einkochen eingemengte Pflanzenfaser 25, Wasser 4,0. — Bei dieser Untersuchung fehlt ein Bestandtheil des Fruchtsaftes, der in der Pharmacie unter dem Namen *Elaterium album* angewendet wurde und Stärke ist, die sich aus dem frisch ausgepressten Saft, bisweilen rein, bisweilen durch wirksame Bestandtheile aus dem Safte verunreinigt, absetzte. Das aus letzterem eingekochte Extract wurde dagegen *Elaterium nigrum* genannt.

Hennel hat das Elaterium album analysirt und zusammengesetzt gefunden aus:

| | |
|---|---|
| Harz mit Blattgrün | 17,0 |
| Elaterin, einer eigenthümlichen krystallisirenden Substanz | 44,0 |
| Stärke | 6,0 |
| Faserstoff | 27,0 |
| | 94,0 |

Wenn das Elaterium album mit Alkohol von 0,825 ausgekocht und dieser hierauf grossentheils wieder abdestillirt wird, so setzt der Rückstand in der Retorte beim Erkalten Krystalle von Elaterin ab, die von Harz und Blattgrün grün sind, und hiervon durch Aether befreit werden können, indem dabei die Krystalle farblos zurückbleiben. Dieses Harz und Blattgrün sind auch in der Flüssigkeit enthalten, woraus sich die Krystalle abgesetzt haben. Hennel betrachtet dieses Harz als den eigentlich wirksamen Theil des Elateriums.

*Elaterin.* Diese Substanz ist von Morries entdeckt worden, welcher sie erhielt, als er den Alkohol, womit das Elaterium ausgezogen war, bis zur Consistenz eines dünnen Oels abdestillirt hatte, und den Rückstand mit kochendem Wasser vermischte, welches die grüne harzartige Substanz zurückhielt und das Elaterin als ein krystallinisches Pulver fallen liess, das in kochendem Alkohol wieder aufgelöst und

durch Wasser daraus gefällt wurde. Eine dritte Bereitungsmethode ist, nach Clamor Marquart, dass man den Saft zur Extractdicke abdunstet, dieses Extract mit Alkohol von 90 Procent auskocht, die Lösung auf einen kleinen Rückstand abdunstet, und diesen mit kochendem Wasser genau vermischt; das Elaterin fällt dann als ein weisses krystallinisches Pulver nieder, vermischt aber mit Blattgrün, welches mit Aether abgewaschen wird. Das Elaterin besitzt folgende Eigenschaften: Es bildet farblose Krystalle, die aus höchst kleinen, seidenglänzenden Prismen bestehen, ist geruchlos, schmeckt aber äusserst bitter und etwas styptisch, schmilzt zwischen + 150° und + 200°. Es kann angezündet werden und brennt mit rusender Flamme. Bei der trockenen Destillation gibt es Dämpfe, die ammoniakalisch riechen, zufolge der Angaben von Morries und Marquart; nach Hennel enthält es aber keinen Stickstoff. Es ist unlöslich in Wasser, welches jedoch Geschmack davon annimmt. Von 5 Th. kalten und 2 Th. kochenden Alkohols wird es aufgelöst. Aus der in der Wärme gesättigten Auflösung krystallisirt es beim Erkalten. 100 Th. kalten Aethers lösen nur 0,85 eines Theils auf. Von kaltem Terpenthinöl wird es nicht aufgelöst, beim Kochen löst es sich aber auf und fällt beim Erkalten wieder nieder. Auch wird es von Baumöl aufgelöst. Verdünnte Säuren und Alkalien lösen es nicht mehr als Wasser auf. Von concentrirter Schwefelsäure wird es mit dunkler, blutrother Farbe aufgelöst. Mit Salpetersäure liefert es eine gelbe gummiähnliche Masse. Nach den Versuchen von Duncan soll diese Substanz in einer Dosis von 1/16 bis 1/12 Gran hinreichen, bei einer erwachsenen Person Brechen und Purgiren zu bewirken.

*Myristica Moschata.* Die Muscatnuss enthält, nach der Analyse von Bonastre:

| | |
|---|---|
| Ein fettes, butterartiges Oel (Bd. VI. p. 507.) | 31,6 |
| Flüchtiges Oel (Bd. VI. p. 620.) | 6,0 |
| Stärke | 2,4 |
| Gummi | 1,2 |
| Freie Säure | 0,8 |
| Holzfaser | 54,0 |
| (Verlust) | 4,0 |

*Myrtus Pimenta.* Der Nelkenpfeffer ist von Bonastre untersucht worden, welcher Schale und Kerne einzeln analysirte. In der Kälte zieht Alkohol aus der Schale, ausser Gerbsäure, ein grünes Oel, oder vielleicht richtiger ein grünes, weiches Harz aus, das sich beim Abdampfen des Alkohols absetzt. Kochender Alkohol zieht hierauf, ausser noch etwas grünem Harz, ein festes fettes Oel aus, das sich beim Erkalten in gelblichen Flocken abscheidet. Das grüne, weiche Harz hat den eigenen, brennenden, aromatischen Geschmack des Pfeffers und riecht etwas nelkenartig, aber zugleich ranzig. Nach Bonastre, welcher dasselbe grünes Oel nennt, enthält es das Aroma des Pfeffers. Da diese Substanz aus Nelkenpfeffer ausgezogen wurde, welcher noch das flüchtige Oel enthielt, so ist es einleuchtend, dass sie ein Gemenge von diesem, von Harz, von fettem Oel und vielleicht von Blattgrün war, die von Bonastre nicht von einander getrennt wurden. Die im Alkohol aufgelöste Gerbsäure färbt die Eisensalze grün und fällt den Brechweinstein. Die mit Alkohol ausgezogenen Schalen schwellen in Ammoniak zu ihrem mehrfachem Volum auf, während das Alkali eine braune, in braunen Flocken sich niederschlagende Materie auszieht; und werden sie zuerst mit Wasser und hernach im Kochen mit einer schwachen Kalilauge extrahirt, so scheidet Salzsäure aus dieser Auflösung eine braune, gallertartige Substanz ab, die vielleicht, durch Extractabsatz gefärbte, Pectinsäure ist. Dass der Nelkenpfeffer bei der Destillation ein flüchtiges Oel gibt, ist bekannt. Bonastre analysirte die Kerne vom Nelkenpfeffer nach derselben Methode, und hat hiernach folgende Resultate aufgestellt:

| | Schalen. | Kerne. |
|---|---|---|
| Flüchtiges Oel | 10,0 | 5,0 |
| Grünes weiches Harz | 8,0 | 2,5 |
| Festes fettes Oel | 0,9 | 1,2 |
| Gerbsäurehaltiges Extract | 11,4 | 39,8 |
| Gummi | 3,0 | 7,2 |
| Braune gallertartige, in Alkali aufgelöste Materie | 4,0 | 8,8 |
| Harzartige Substanz | 1,2 | 3,2 |
| Zuckerhaltiges Extract (aus dem Decoct) | 3,0 | 8,0 |
| Aepfelsäure und Galläpfelsäure | 6,0 | 1,6 |

| | | |
|---|---|---|
| Pflanzenfaser . . . . . . . . . . . . . . | 50,0 | 16,0 |
| Salzhaltige Asche . . . . . . . . . . . . | 2,8 | 1,9 |
| Feuchtigkeit . . . . . . . . . . . . . . | 3,5 | 3,0 |
| Verlust . . . . . . . . . . . . . . . . | 1,6 | 1,8 |

Diese Untersuchung ist indessen nichts weniger als zuverlässig, denn das flüchtige Oel ist nach einem besonders vorgenommenen Versuche bestimmt, und war bei der analysirten Portion nicht abgeschieden, so dass viel davon in dem weichen Harz enthalten ist. Das Decoct von der mit Alkohol extrahirten Masse liess ausserdem sehr viel in Alkohol Lösliches im Extract zurück, was nicht hätte geschehen dürfen.

*Oryza sativa.* Der Reis ist von Braconnot untersucht worden, welcher fand a) im Carolina-Reis:

| | |
|---|---|
| Ranziges, farbloses, talgartiges fettes Oel . . . . | 0,13 |
| Unkrystallisirbaren Zucker . . . . . . . . . . | 0,29 |
| Gummi . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,71 |
| Stärke . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 85,07 |
| Pflanzenleim . . . . . . . . . . . . . . . . | 3,60 |
| Pflanzenfaser . . . . . . . . . . . . . . . . | 4,8 |
| Essigsäure, nebst Kali und Kalksalze mit einer Pflanzensäure, mit Phosphorsäure und Salzsäure . . | Spur |
| Phosphorsauren Kalk . . . . . . . . . . . . | 0,4 |
| Wasser . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 5,0 |

b) Im piemontesischen Reis:

| | |
|---|---|
| Ranziges Oel . . . . . . . . . . . . . . . | 0,25 |
| Unkrystallisirbaren Zucker . . . . . . . . . . | 0,05 |
| Gummi . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,10 |
| Stärke . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 83,8 |
| Pflanzenleim . . . . . . . . . . . . . . . . | 3,6 |
| Pflanzenfaser . . . . . . . . . . . . . . . . | 4,8 |
| Phosphorsauren Kalk . . . . . . . . . . . . | 0,4 |
| Salze . . . . . . . . . . . . . . . . . . | Spur |
| Wasser . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 7,0 |

*Phaseolus communis.* Die gemeinen Bohnen enthalten, nach der Analyse von Einhof, 25 Proc. Wasser, und die getrockneten enthalten:

| | |
|---|---|
| Stärke . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 35,94 |
| Pflanzenleim, durch etwas Stärke, Pflanzenfaser und sauren phosphorsauren Kalk verunreinigt . . . | 20,81 |

| | |
|---|---|
| Pflanzeneiweiss | 1,35 |
| Bitteres Extract | 3,41 |
| Gummi, mit phosphorsaurem Kali und Chlorkalium | 19,37 |
| Stärkeartige Faser | 11,07 |
| Aeussere Häute | 7,5 |
| Verlust | 0,55 |

Werden die zerstossenen Bohnen mit Wasser angerührt, so wird dieses milchig und setzt bald Stärke ab; die übrige Flüssigkeit ist unklar und gibt nach einigen Stunden einen neuen Absatz, der Pflanzenleim ist, wobei sie aber nicht klar wird, was selbst nicht beim Erhitzen geschieht, wobei sich indessen eine Menge einer käseartigen Masse coagulirt, die ein Gemenge von Pflanzenleim und Eiweiss ist, in dem eben angeführten Resultat der Analyse blos als Pflanzenleim berechnet. Die davon getrennte Flüssigkeit ist schleimig und unklar; nach dem Abdampfen bis zum Extract zieht Alkohol den bitteren Extractivstoff aus; aus dem Rückstande löst Wasser Gummi auf, und lässt den Theil des ersten Coagulums zurück, der durch die Schleimigkeit der Flüssigkeit sich abzusetzen verhindert wurde, und in der Analyse als Pflanzeneiweiss aufgenommen ist. Braconnot, welcher ebenfalls die Bohnen analysirt hat, fand sie zusammengesetzt aus:

| | |
|---|---|
| Stärke | 42,34 |
| Pflanzenleim (Braconnot's Legumin) | 18,2 |
| Stickstoffhaltiger, gummiähnlicher, durch Gerbsäure fällbarer Substanz | 5,36 |
| Gallertsäure | 1,5 |
| Gelbem Fett | 0,7 |
| Zucker | 0,2 |
| Phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk, phosphorsaurem Kali | 1,0 |
| Stärkeartiger Faser | 0,7 |
| Schalen | 7,0 |
| Wasser | 23 |

Die Schalen enthielten:

| | |
|---|---|
| Pflanzenfaser | 6,4 |
| Gallertsäure | 1,23 |
| In Wasser löslichen Stoff, Stärke und Pflanzenleim | 1,17 |

Vauquelin hat eine Art schwarzer, giftiger Bohnen von *Ile de France* analysirt. Diese Bohnen gaben eine dunkelbraune Infusion, die nach dem Verdunsten einen schwarzen, mit grauen Krystallen untermischten Rückstand zurückliess. Durch Auslesen der Krystalle, Auflösen in Wasser und Krystallisiren der Auflösung wurden sie in farblosem Zustande erhalten. Sie sind nicht flüchtig, liefern bei der trocknen Destillation Ammoniak, und lösen sich weder in Alkohol noch Aether. Ihre Auflösung färbt die Eisensalze grün, und diese Farbe wird durch kalkhaltiges Wasser ins Purpurrothe verändert. Destillirtes Wasser bewirkt dies nicht. Alkalien lösen diese Krystalle mit intensiv purpurrother Farbe. Die schwarze Substanz, welche diese Krystalle begleitet, enthält ebenfalls Stickstoff. Im trocknen Zustande ist sie glänzend schwarz. In Schwefelsäure ist sie ohne Veränderung auflöslich.

*Phellandrium aquaticum.* Der Samen vom Wasserfenchel ist von Herz analysirt worden. Nach ihm enthält er:

| | |
|---|---|
| Ein blassgelbes, flüchtiges Oel, von durchdringendem und scharfem Geruch | 0,5 |
| Weiches Harz, wie Copaïvabalsam | 8,33 |
| Hartes Harz | 2,81 |
| Extractivstoff | 3,65 |
| Eigene Modification davon | 0,2 |
| Gummi | 3,33 |
| Pflanzenfaser und Wasser | 81,38 |

Beim Verbrennen fand sich in der Asche kohlensaures Kali, Chlorkalium, Talkerde, Thonerde, Kieselerde und Eisenoxyd.

Nach Berthold enthalten diese Samen:

| | |
|---|---|
| Flüchtiges Oel | 1,497 |
| Fettes, in kaltem Alkohol etwas lösliches Oel | 5,078 |
| Cerin | 2,578 |
| Harz | 4,908 |
| Extractivstoff | 8,078 |
| Gummi | 3,463 |
| Pflanzenfaser | 71,822 |
| | 97,429 |

Die Samen geben 8,203 Proc. Asche, worin ausser den gewöhnlichen Salzen 2,135 Thonerde, 4,440 Kieselerde nebst Spuren von Eisenoxyd gefunden wurden.

*Piper Cubeba.* Die Cubeben enthalten nach der Analyse von Vauquelin: ein farbloses (nach Baumé grünes) *flüchtiges Oel*, welches gewürzhaft, campherartig und wärmend, nicht bitter, schmeckt, schwach aromatisch riecht, auf Wasser schwimmt und sich in der Luft verdickt, ohne an Geruch zu verlieren, (Vergl. Bd. VI. pag. 628); aus dem, bei der Destillation der Cubeben entstandenen Decoct erhält man nach dem Abdampfen und Behandeln mit Alkohol einen in Alkohol löslichen, gelben Extractivstoff, der essigsaures, äpfelsaures, phosphorsaures Kali, Chlorkalium und Talkerde enthält, und bei dessen Wiederauflösung etwas Harz von scharfem Geschmack zurückbleibt. Der in Alkohol nicht auflösliche Theil des Decocts wird von Wasser aufgelöst. Bleizucker schlägt aus dieser Auflösung äpfelsaures Blei, und Bleiessig einen gelben Farbstoff nieder, welcher, nach der Trennung vom Bleioxyde, durch Schwefelsäure zuerst rosenfarben, und dann beim Erwärmen violett wird. Die gefällte und durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreite Flüssigkeit gibt nach dem Abdampfen eine stickstofffreie, unangenehm riechende Materie, die in wasserhaltigem Alkohol auflöslich und durch Galläpfelinfusion fällbar ist. Werden dagegen die Cubeben, ohne vorhergegangenes Kochen mit Wasser, mit Alkohol behandelt, so hinterlässt dieser nach dem Abdampfen ein grünes, flüssiges, im Geruch und Geschmack dem Copaïvabalsam ähnliches Harz, worin Vauquelin die Wirksamkeit der Cubeben suchen zu müssen glaubt. Dieses Harz ist indessen eine Verbindung von Harz und flüchtigem, und vielleicht dabei noch mit fettem Oel.

Monheim, welcher die Cubeben ebenfalls analysirt hat, fand darin:

| | |
|---|---|
| Grünes flüchtiges Oel . . . . . . . . . . . . . . | 2,5 |
| Gelbes flüchtiges Oel . . . . . . . . . . . . . . | 1,0 |
| Cubebin, eine eigenthümliche flüchtige Substanz . . | 4,5 |
| Extractivstoff . . . . . . . . . . . . . . . . . | 6,0 |
| Wachsartiges Harz . . . . . . . . . . . . . . . . | 3,0 |

| | |
|---|---|
| Weiches Harz . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 1,5 |
| Chlornatrium . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 1,0 |
| Pflanzenfaser . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 65,0 |
| | 84,5 |

*Cubebin.* Nachdem das gelbgrüne wachsartige Harz, welches ein Gemenge von Harz mit Blattgrün zu sein scheint, aus den Cubeben mit Aether ausgezogen ist, wird der Rückstand bei + 22° mit Alkohol von 0,833 ausgezogen, darauf der Alkohol verdunstet und der Rückstand zuerst mit Wasser, und dann mit siedendheissem Alkohol extrahirt, woraus dann beim Erkalten ein dunkles, weiches Harz niederfällt, welches abgeschieden wird; darauf wird die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich das Cubebin absetzt und ein weiches Harz aufgelöst bleibt. Das abgesetzte Cubebin ist gelbgrün, von scharfem fettartigen Geschmack, schmilzt bei + 24° und kocht bei + 36°, wobei es sich mit Zurücklassung von ein wenig Kohle verflüchtigt in Gestalt eines weissen Rauchs, der in der Vorlage sich zu einem gelbbraunen, flüssigen Körper verdichtet, von stark cubebenartigem Geruch und scharfem, pfefferartigen Geschmack, und erst bei — 18° erstarrt. Das Cubebin löst sich in Alkohol, Aether, Mandelöl und Essigsäure, ist aber unlöslich in Terpenthinöl, verdünnter Schwefelsäure und Kalilauge.

Dies sind Monheims Angaben. Es scheint klar zu sein, dass sein Cubebin keine ungemengte Substanz ist, und dass das Kochen bei + 36°, wenn dies nicht ein Druckfehler in der Gradzahl ist, von einer Einmischung von Aether herrührt, welcher dann fortzugehen anfängt.

Eine andere, vielleicht ebenfalls gemengte Substanz, hat Cassola unter dem Namen *Cubebin* beschrieben. Man kocht die Cubeben mit der vierfachen Menge Alkohols, filtrirt, presst, destillirt den Alkohol wieder ab, und fällt den wasserhaltigeren Rückstand in der Siedhitze mit Bleiessig. Der Niederschlag wird abgeschieden, gewaschen, getrocknet und mit Alkohol behandelt. Wird dieser dann wieder verdunstet, so bleibt das Cubebin als ein grüngelber Balsam von Terpenthinconsistenz zurück. Es besitzt einen

anfänglich

anfänglich süsslichen, und hintennach den brennenden Geschmack der Cubeben. Es schmilzt wie Fett bei $+30^\circ$, ist beinahe ganz unlöslich in kochendem Wasser, aber leichtlöslich in wasserfreiem Alkohol und Aether. Inzwischen scheint dieser weiche, harzartige Körper den Früchten der Gattung *Piper* gemeinschaftlich zu sein, wie aus der Analyse der folgenden Pfefferarten zu ersehen ist.

*Piper longum.* Nach der Analyse von Dulong d'Astafort enthält der lange Pfeffer: *Flüchtiges Oel,* einen krystallisirenden Stoff, nämlich *Piperin* (wovon unten ein Näheres); *fettes Oel,* vielleicht richtiger ein *weiches Harz,* von brennendem Geschmack; einen *Extractivstoff,* welcher, wie der aus den Cubeben, von Galläpfelinfusion gefällt wird, aber Stickstoff enthält; ein gefärbtes *Gummi, Stärke,* viel *Pflanzenschleim, äpfelsaure* und einige andere *Salze.*

*Piper nigrum.* Die unreifen Beeren bilden den schwarzen, und die reifen den weissen, von den äusseren Schalen befreiten Pfeffer, Letzterer ist mit gleichen Resultaten von Pelletier und von Poutet analysirt worden, und enthält dieselben Bestandtheile, wie der lange Pfeffer. Die beissende Schärfe des Pfeffers hängt nicht blos von dem flüchtigen Oel ab, sondern hauptsächlich von dem weichen Harz oder natürlichen Balsam, der sich durch Alkohol ausziehen lässt; denn dieses weiche Harz hat die dem destillirten Oel mangelnde Schärfe des Pfeffers. Es ist grün, bei wenigen Graden über $0^\circ$ flüssig, und in Alkohol, Aether und Alkali leicht auflöslich. Wasser nimmt viel davon auf, wenn es noch mit den übrigen Bestandtheilen des Pfeffers gemischt ist.

*Piperin.* Der Pfeffer enthält einen krystallisirenden, zuerst von Oersted entdeckten Bestandtheil, das *Piperin.* Es wird aus dem Pfeffer, zugleich mit dem scharfen Harz, durch Alkohol ausgezogen, und kann aus dieser Auflösung durch langsames Abdampfen krystallisirt erhalten werden. Am besten erhält man dasselbe indessen nach der Vorschrift von Poutet; man zieht nämlich weissen Pfeffer mit Alkohol von 0,833 aus und destillirt die Auflösung zum Extract ab. Dieses vermischt man mit einer Auflösung von kaustischem Kali, welches das Harz auflöst und ein grünes Pulver zurücklässt, das man gut mit Wasser auswäscht, darauf in Alkohol von 0,833 auflöst und diese Auflösung freiwillig ver-

dunsten lässt. Die Krystalle bedürfen, um recht weiss erhalten zu werden, bisweilen einer wiederholten Krystallisation. Aus dem schwarzen Pfeffer erhält man das Piperin schwieriger farblos. Es krystallisirt in durchsichtigen, vierseitigen, schief abgestumpften Prismen; im reinen Zustande ist es geschmack- und geruchlos, und zeigt weder saure, noch alkalische Reaction; es schmilzt bei + 100°. Es ist nicht sublimirbar, sondern wird bei der trocknen Destillation zersetzt. Die Destillationsprodukte entwickeln mit Kali Ammoniak. In kaltem Wasser löst es sich nicht, und in kochendem nur wenig auf, woraus es beim Erkalten niederfällt. Von Alkohol wird es leicht, und noch bedeutend leichter von kochendem aufgelöst. Von Wasser wird die Auflösung gefällt. Es ist in 100 Theilen kalten Aethers auflöslich. Auch von fetten und flüchtigen Oelen wird es aufgelöst, von verdünnten Säuren aber nicht angegriffen. Concentrirte kalte Schwefelsäure löst es mit dunkelblutrother Farbe auf, und Wasser schlägt es daraus, wie es scheint, unverändert nieder. Von Salpetersäure wird es grüngelb, rothgelb und zuletzt roth; beim Erwärmen wird es aufgelöst und in Oxalsäure und Pikrinsalpetersäure verwandelt. Concentrirte Chlorwasserstoffsäure löst dasselbe mit dunkelgelber, concentrirte Essigsäure ohne Farbe auf; sowohl durch Abdampfen als Verdünnen setzt es sich wieder ab. Von Alkalien wird es nicht aufgelöst.

Das Piperin ist von Mehreren analysirt worden. Ich übergehe die Resultate derer, welche keinen Stickstoff darin gefunden haben. Die am besten übereinstimmenden Analysen sind von Pelletier und Liebig:

| | Pelletier. | | | Liebig. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
| Kohlenstoff | 70,41 | — 40 — | 70,54 | 70,72 | — 40 — | 70,95 |
| Wasserstoff | 6,80 | — 48 — | 6,91 | 6,68 | — 40 — | 6,34 |
| Stickstoff | 4,51 | — 2 — | 4,08 | 4,09 | — 2 — | 4,10 |
| Sauerstoff | 18,28 | — 8 — | 18,45 | 18,51 | — 8 — | 18,61 |

Nach Liebig's Resultat wiegt das Atom 4309,67, mit der Annahme, dass 2 Atome Stickstoff 1 Atom Piperin andeuten. Es verdient bemerkt zu werden, dass das Narcotin bei derselben Anzahl von Atomen von Kohlenstoff, Wasser-

stoff und Stickstoff zwölf Atome oder ½ Mal so viel Sauerstoff enthält, als das Piperin.

Das Piperin ist als ein Mittel gegen intermittirende Fieber gerühmt worden.

*Pisum sativum.* Die Erbsen sind von Einhof analysirt worden. Ich habe schon Bd. VI. p. 460 einen Theil der Analysen angeführt, auf welche Weise nämlich Stärke, Pflanzenleim und Eiweiss von einander getrennt werden. Aus der von diesen befreiten und zum Extract abgedampften Flüssigkeit, löst Alkohol ein braunes Gemenge von Zucker und Extractivstoff auf, und lässt Gummi und phosphorsauren Kalk zurück. Das Gummi wird von Wasser aufgelöst und schmeckt dann ganz wie Erbsensuppe. Die relative Menge der Bestandtheile war:

| | |
|---|---|
| Stärke | 32,45 |
| Pflanzenleim | 14,56 |
| Eiweiss | 1,72 |
| Zucker und Extractivstoff | 2,11 |
| Gummi | 6,37 |
| Phosphorsaurer Kalk | 0,29 |
| Stärkeartige Faser, durch Kochen in Wasser fast gänzlich zu Kleister löslich, nebst Erbsenhülsen | 21,88 |
| Wasser | 14,06 |
| (Verlust | 6,56) |

Ausserdem gaben die Erbsen 3 Proc. Asche, die aus kohlensaurem, schwefelsaurem und phosphorsaurem Kali, Chlorkalium, phosphorsaurer Kalkerde und Talkerde, kohlensaurer Kalkerde, Kieselerde, Thonerde und Eisenoxyd bestand.

Wenn die Erbsen im Keimen begriffen sind, so findet man sie kurz zuvor mit einer Menge Flüssigkeit angefüllt, wodurch ihr Volum verdoppelt ist. Einhof presste diese Flüssigkeit aus und fand sie zusammengesetzt aus 87,29 Th. Wasser, 10,76 süssem Extract, 1,25 Gummi, 0,70 aufgelöstem Pflanzeneiweiss.

In den Erbsenschoten, während sie noch grün sind, so wie sie oft gekocht und gegessen werden, fand er:

| | |
|---|---|
| Grünes Satzmehl | 0,57 |
| Stärke | 2,34 |
| Im Safte lösliches Pflanzeneiweiss | 0,46 |

| | |
|---|---|
| Süsses Extract | 5,00 |
| Pflanzenfaser | 8,96 |
| Sauren phosphorsauren Kalk | 0,01 |
| Wasser | 81,25 |
| (Verlust | 1,31) |

Die letzte analytische Arbeit über die Erbsen ist von Braconnot, der sie zusammengesetzt fand aus:

| | |
|---|---|
| Stärke | 42,58 |
| Pflanzenleim | 18,4 |
| Gummiartiger stickstoffhaltiger Materie, von Galläpfelinfusion fällbar, in Alkohol unlöslich | 8,00 |
| Nicht krystallisirendem Zucker mit ein wenig braunem Extract | 2,00 |
| Pectinsäure, durch Stärke verunreinigt | 4,00 |
| Blattgrün | 1,20 |
| Stärkeartige Faser | 1,06 |
| Kohlensauren Kalk | 0,07 |
| Phosphorsauren Kalk, mit Kalisalz von Phosphorsäure und einer Pflanzensäure | 1,93 |
| Erbsenschalen | 8,26 |

In diesen Erbsenschalen war enthalten: Pflanzenfaser 5,36, Pectinsäure 1,33, in Wasser löslicher Stoff, Stärke, Pflanzenleim, 1,17. — 100 Th. Erbsen verloren beim Trocknen 12,5 Theile. — Sowohl Einhof als Braconnot haben den Gehalt an Gerbsäure in den Schalen übersehen, in Folge dessen sie beim Kochen in rostigen eisernen Gefässen schwarz werden.

*Polygonum fagopyrum*. Der an der Sonne getrocknete Buchwaizen enthält, nach Zenneck:

| | |
|---|---|
| Harz | 0,3636 |
| Pflanzenleim | 10,4734 |
| Pflanzeneiweiss | 0,2272 |
| Extractabsatz | 2,5378 |
| Zuckerhaltigen Extractivstoff | 3,0861 |
| Schleim und Gummi | 2,8030 |
| Stärke | 52,2954 |
| Pflanzenfaser | 26,9341 |
| (Verlust | 1,2500) |

*Prunus armeniaca, cerasus, domestica.* Bérard

hat die Zusammensetzung mehrerer fleischiger und saftiger Früchte untersucht. Mehrere Prunusarten gaben folgende Resultate:

| Bestandtheile. | Aprikosen. | | Reine Claude. | | Kirschen. | | Pfirsiche. | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | unreife. | reife. | unreife. | reife. | unreife. | reife. | unreife. | reifere. | reife. |
| Harziges Blattgrün | 0,27 | — | 0,03 | 0,08 | 0,05 | — | 0,04 | 0,03 | — |
| Farbstoff | — | — | — | — | nicht bestimmt | | — | — | 0,10 |
| Zucker | 0,63 | 11,61 | 17,71 | 24,81 | 1,12 | 18,12 | Spur | 6,64 | 16,48 |
| Gummi | 4,22 | 4,85 | 5,53 | 2,06 | 6,01 | 3,23 | 4,10 | 4,47 | 5,12 |
| Pflanzenfaser | 3,01 | 1,21 | 1,26 | 1,11 | 2,44 | 1,12 | 3,61 | 2,53 | 1,86 |
| Pflanzeneiweiss | 0,41 | 0,93 | 0,45 | 0,28 | 0,21 | 0,57 | 0,76 | 0,34 | 0,17 |
| Aepfelsäure | 1,07 | 1,10 | 0,45 | 0,56 | 1,75 | 2,01 | 2,70 | 2,03 | 1,80 |
| Kalk | 0,08 | 0,06 | Spur | Spur | 0,14 | 0,10 | sehr geringe Quantität | | |
| Wasser | 90,31 | 80,24 | 74,57 | 71,10 | 88,28 | 74,85 | 89,39 | 84,49 | 74,87 |

Bley hat die Aprikosen mit folgendem Resultat analysirt. 1000 Th. des Fleisches der Früchte lieferten:

| | |
|---|---|
| Schleimzucker | 3,30 |
| Gummi | 3,82 |
| Citronensäure | 1,81 |
| Safrangelbes Fett | 0,90 |
| Wachsähnliches Fett | 0,48 |
| Blattgrün | 0,04 |
| Zimmetbraunes, gummiartiges Extract | 0,75 |
| Stärkeartige Pflanzenfaser | 0,80 |
| Pflanzenfaser | 157,70 |
| Wasser | 830,40 |
| | 1000,00 |

Spuren von flüchtigem Oel, Pflanzeneiweiss, Aepfelsäure und Gerbsäure. In 1000 Th. der äusseren Epidermis der Früchte fand er:

| | |
|---|---|
| Braunes, in Alkohol und Aether lösliches Harz | 18,09 |
| Gummi | 24,12 |

| | |
|---|---|
| In Alkohol unlöslichen Extractivstoff mit Gyps . . | 14,45 |
| Schleimige Substanz, mit Kali ausgezogen . . . . | 179,85 |
| Faserstoff (Feuchtigkeit und Verlust) . . . . . | 764,19 |
| | 1000,00 |

Spuren von Gerbsäure. In den Kernen der Aprikosen fand Bley:

| | In den Mandeln. | In der Epidermis. |
|---|---|---|
| Fettes Oel . . . . . . . . . | 233,33 | 35,7 |
| Krystallinischen Zucker . . . | 126,66 | 35,7 |
| Gummi . . . . . . . . . . . | 145,00 | extracthaltig 142,8 |
| Schleim, in kaustischem Kali löslich . . . . . . . . . . | 100,00 | 126,7 |
| Faserstoff . . . . . . . . . | 83,33 | 231,0 |
| Pflanzeneiweiss . . . . . . . | Spuren | Gerbsäure Spuren |
| Wasser . . . . . . . . . . . | 311,68 | 427,4 |
| | 1000,00 | 1000,0 |

Zu diesen Bestandtheilen ist noch Pectin und citronensaures Kali, in nicht unbedeutender Menge, zu rechnen, welches die Ursache ist, dass nach dem Genusse z. B. von Kirschen, der Urin, nach der Bemerkung von Wöhler, alkalisch wird. — Früchte, die wohl näher untersucht zu werden verdienten, sind die Beeren von Prunus Padus und P. spinosa (Schlehen), wegen ihres grossen Gerbsäuregehalts, neben den übrigen Bestandtheilen der Prunusarten. Die Beeren vom ersteren enthalten, nach Scheele, Citronensäure, fast ohne Aepfelsäure. Die bittermandelartig schmeckenden Kerne derselben enthalten, nach L. und W. Amygdalin und viel fettes Oel.

*Pyrus Cydonia.* Ueber den Schleim der Quittenkerne siehe Bd. VI. p. 409. Sie sind im Uebrigen nicht analysirt.

*Pyrus communis* und *Malus.* Die Aepfel und Birnen sind ebenfalls von Bérard analysirt. Sie enthalten ganz dieselben Bestandtheile, wie die eben erwähnten Prunusarten. Folgendes ist die Angabe von einer vergleichenden Untersuchung von reifen Birnen, wobei die Zahlen in der ersten Columne für die frisch gebrochene Frucht, und in der zweiten für eine gilt, die schon einige Zeit gelegen und dabei, durch Umwandlung des Sauerstoffgases der Luft in Kohlen-

säuregas, 0,77 Procent Kohlenstoff verloren hat; die dritte enthält das Resultat von einer sogenannten morschen, d. h. braun, musartig gewordenen Birn von derselben Art, die von 100 Th. an Gewicht bis zu 76,85 abgenommen hatte, was die analysirte Quantität beträgt.

| Bestandtheile. | Reif u. frisch. | Aufbewahrt. | Morsch. |
|---|---|---|---|
| Harziges Blattgrün . . . . | 0,08 | 0,01 | 0,04 |
| Zucker . . . . . . . . . | 6,45 | 11,52 | 8,77 |
| Gummi . . . . . . . . . | 3,17 | 2,07 | 2,62 |
| Pflanzenfaser . . . . . . | 3,80 | 2,19 | 1,85 |
| Pflanzeneiweiss . . . . . | 0,08 | 0,21 | 0,23 |
| Aepfelsäure . . . . . . . | 0,11 | 0,08 | 0,61 |
| Kalk . . . . . . . . . . | 0,03 | 0,04 | Spur |
| Wasser . . . . . . . . . | 86,28 | 83,88 | 62,72 |

Nach einer Angabe sollen die Aepfel und Birnen Stärke enthalten; aber kein Theil davon gibt mit Jod Blau. — Die Ursache des verschiedenen Geschmacks der Früchte liegt, ausser in den ungleichen Proportionen zwischen Säure, Zucker und Gummi, in einem eigenen aromatischen, vielleicht flüchtigen Stoff, von dem die Analyse bis jetzt noch keine Rechenschaft geben konnte. Uebrigens vermisst man in Bérard's Analysen Gerbsäure, die sich doch oft durch das Schwärzen der Messer beim Zerschneiden von Aepfeln oder Birnen zu erkennen gibt. Auch fehlt dabei das Pectin, das in allen diesen Früchten enthalten ist, so wie citronensaures Kali.

In Beziehung auf die chemischen Erscheinungen beim Reifen der Früchte, auf den Einfluss der Luft dabei und die Veränderung der Bestandtheile, verweise ich übrigens auf das im VI. Bande Angeführte.

*Punica Granatum.* Die Schale der Granatäpfel wird in der Medicin gebraucht. Nach der Analyse von Reuss enthält sie:

| | |
|---|---|
| Gerbsäure . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 27,8 |
| Harz . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,9 |
| Extractivstoff . . . . . . . . . . . . . . . | 21,8 |
| Gummi . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 34,2 |
| Gerbsäureabsatz . . . . . . . . . . . . . . | 10,2 |
| Galläpfelsäure . . . . . . . . . . . . . . . | Spur |
| (Verlust . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 5,1) |

*Quercus robur.* Die Eicheln sind von W. Brande analysirt worden. Er hat gefunden, dass die Schalen ohngefähr ⅕ von ihrem Gewicht betragen. Die von den Schalen befreiten Eicheln sind zusammengesetzt aus:

| | |
|---|---|
| Stärke | 20,28 |
| Gluten | 18,00 |
| Gerbsäure | 2,86 |
| Faser | 7,15 |
| Extractivstoff und Wasser, Verlust mit inbegriffen | 51,71 |

Die Stärke kann daraus gewonnen und als Nahrungsmittel angewendet werden.

*Rhamnus cathartica.* Die Kreuzdornbeeren sind von Vogel untersucht worden. Der ausgepresste und bis zum Extract abgedampfte Saft pflegt Saftgrün genannt zu werden. Er enthält einen grünen extractartigen Farbstoff, der in Alkohol und Wasser leicht auflöslich, in Aether, fetten und flüchtigen Oelen unauflöslich ist. Durch Gährung des Saftes wird er purpurroth. Ausserdem enthält der Saft Gummi, Zucker und eine stickstoffhaltige Materie.

*Ribes Grossularia, nigrum, rubrum.* Die Stachelbeeren sind von Bérard analysirt. Man hat allen Grund anzunehmen, dass die Johannisbeeren eine ähnliche Zusammensetzung haben, aber in veränderten Verhältnissen, z. B. mehr Säure in den rothen und einen eigenen aromatischen Stoff in den schwarzen, der zugleich in der ganzen Pflanze verbreitet ist.

| Die Stachelbeeren enthalten: | Unreife. | Reife. |
|---|---|---|
| Harziges Blattgrün | 0,03 | — |
| Zucker | 0,52 | 6,24 |
| Gummi | 1,36 | 0,78 |
| Pflanzeneiweiss | 1,07 | 0,86 |
| Aepfelsäure | 1,80 | 2,41 |
| Citronensäure | 0,12 | 0,31 |
| Kalk | 0,24 | 0,29 |
| Pflanzenfaser, die Kerne mit inbegriffen | 8,45 | 8,01 |
| Wasser | 86,41 | 81,10 |

*Ricinus communis.* Die Ricinuskerne sind von Geiger untersucht. Er fand auf 69,08 Th. Kerne, 23,82 Th. Schale. Diese Quantität von Schale enthält:

| | |
|---|---|
| Braunes, fast geschmackloses Harz, mit etwas bitterem Extract | 1,91 |
| Gummi | 1,91 |
| Pflanzenfaser | 20,00 |

Die Kerne enthalten auf 69,09 Theile:

| | |
|---|---|
| Fettes Oel | 46,19 |
| Gummi | 2,40 |
| Pflanzeneiweiss | 0,50 |
| Stärke mit Pflanzenfaser | 20,00 |
| Wasser | 7,09 |

Bei dieser Analyse kann man bemerken, dass die Ricinuskerne mit Wasser Pflanzenmilch geben, dass diese Pflanzeneiweiss oder einen anderen ihm entsprechenden Körper voraussetzt, welcher die Milchkügelchen bildet, der aber bei der Analyse fehlt. Man braucht, nach Soubeiran, nur eine Emulsion von gelinde und kalt ausgepressten Kernen zu machen, sie durch Kochen zu coaguliren, und das Oel durch Alkohol auszuziehen, um eine bedeutende Portion Pflanzeneiweiss zu bekommen. Dasselbe scheint bei Geiger's Analyse in coagulirtem Zustand zu der Pflanzenfaser gerechnet zu sein.

*Rosa canina.* Die trocknen, von Samen und Haaren befreiten Früchte enthalten nach Biltz:

| | |
|---|---|
| Flüchtiges Oel | Spuren |
| Fettes Oel | 0,065 |
| Wachs | 0,050 |
| Harz | 1,880 |
| Eisengrünende Gerbsäure | 0,260 |
| Gummi | 25.000 |
| Nicht krystallisirbaren Zucker | 30,000 |
| Citronensäure | 2,950 |
| Unreine Aepfelsäure | 7,760 |
| Pflanzenfaser | 14,000 |
| Epidermis | 4,552 |
| Wasser | 12,865 |

worunter Verlust, verschiedene Salze von Kali, Kalkerde, Talkerde und Eisen mit Pflanzensäuren, so wie phosphorsaure Kalkerde mit begriffen ist.

*Rubus chamaemorus* und *idaeus.* Nach Scheele enthalten die Moltebeeren und Himbeeren *Aepfelsäure* und

*Citronensäure* ohngefähr in gleicher Menge. Ihre übrigen Bestandtheile sind: *Zucker*, *Gummi*, *Pflanzeneiweiss*, *Pectinsäure*, einige *Salze* von Kalk und Kali, und Wasser.

*Sambucus nigra.* Die Hollunderbeeren enthalten, nach Scheele, *Aepfelsäure*, ohne Einmengung von Citronensäure; ausserdem *Zucker*, *Gummi*, den unbekannten, schweisstreibenden Bestandtheil der Blüthen, und einen rothen *Farbstoff*, der von Alkali blau, und von noch mehr grün wird.

*Secale cereale.* Nach der Analyse von Einhof besteht der Roggen aus: Samenhülse 24,2, Mehl 65,6, Wasser 10,2.

In dem Mehle fand er:

| | |
|---|---|
| Stärke | 61,07 |
| Pflanzenleim | 9,48 |
| Pflanzeneiweiss | 3,28 |
| Nicht krystallisirenden Zucker | 3,28 |
| Gummi | 11,09 |
| Pflanzenfaser | 6,38 |
| Unbestimmte Säure (und Verlust) | 5,62 |

Ich erwähnte schon früher, wie mehrere dieser Bestandtheile getrennt werden. Das Roggenmehl enthält ausserdem mehrere Salze, hauptsächlich phosphorsaure Kalkerde und Talkerde.

Mutterkorn (*Secale cornutum*) wird ein krankhaftes Product des Roggens genannt, welches in neuerer Zeit in der Heilkunde, besonders in der Geburtshülfe, sehr empfohlen worden ist. Nach der Analyse von Vauquelin enthält es: ein rothgelbes, *weiches Harz*, das scharf und hintennach wie Fischthran schmeckt; ein weisses, mildes *Oel*, das sowohl durch Auspressen, als auch durch Kochen des mit Alkohol ausgezogenen Mutterkorns erhalten wird, wobei es auf dem Decoct schwimmt; einen in Wasser, aber nicht in Alkohol löslichen violetten *Farbstoff*, der sich mit rothgelber Farbe auf in Alaun gebeitzte Seide und Wolle befestigt; in Menge eine ebenfalls nicht in Alkohol, aber in Wasser lösliche, *stickstoffhaltige Substanz*, die durch Galläpfelinfusion gefällt wird und durch die schnell eintretende Fäulniss, wobei sie wie faule Fische riecht, mit thierischen Stoffen Aehnlichkeit hat. Das Mutterkorn enthält weder Stärke noch Zucker, aber eine freie Säure, die Phosphorsäure zu

sein scheint. Pettenkofer fand, dass das Mutterkorn mit wasserhaltigem Alkohol eine rothbraune Tinctur bildete, aus der sich, nach Abdestillirung des grössten Theils vom Alkohol, 18,75 Proc. eines weichen, grünen Wachses absetzen, das bei + 100° schmilzt und nach dem Verbrennen eine saure Kohle hinterlässt, die also Phosphorsäure zu enthalten scheint. Die vom Wachs befreite Flüssigkeit gibt ein braunes, durchsichtiges, bitter-säuerliches Extract, welches sich bei + 80° weich erhält und in der Luft schnell feucht wird. Nach einigen Tagen zeigten sich darin viele, kleine kubische Krystalle, von denen er vermuthete, dass sie ein phosphorsaures Morphinsalz sein könnten, was jedoch nicht bewiesen wurde. Wasser, womit das durch Alkohol extrahirte Mutterkorn behandelt wird, gibt 10,4 Proc. eines bitteren, braunen Extractes, welches Farbstoff und den faulenden Stoff enthält.

Die ausführlichste und wohl auch die zuverlässigste Untersuchung, welche wir vom Mutterkorn haben, ist von Wiggers angestellt worden. Er fand darin:

| | |
|---|---|
| Farbloses fettes Oel | 35,00 |
| Stickstoffhaltigen Extractivstoff, dem der Pilze ähnlich | 7,76 |
| Gummiartigen, stickstoffhaltigen Extractivstoff, mit rothem Farbstoff | 2,33 |
| Zucker | 1,55 |
| Pflanzeneiweiss | 1,46 |
| Ergotin | 1,25 |
| Stearin, krystallisirendes | 1,05 |
| Cerin | 0,76 |
| Fungin | 46,19 |
| Saures phosphorsaures Kali | 4,42 |
| Phosphorsaure Kalkerde mit Spuren von Eisenoxyd | 0,29 |
| Kieselerde | 0,14 |
| | 102,20 |

*Ergotin.* Diese Substanz wird erhalten, wenn das Mutterkorn zuerst mit kaltem Aether ausgezogen und hierauf mit Alkohol ausgekocht wird. Die letzte Lösung wird auf einen geringen Rückstand abdestillirt, dieser mit Wasser vermischt, welches das Ergotin ausfällt, was man mit Wasser wohl auswäscht und trocknet. Es ist ein rothbraunes Pulver, welches sich fein anfühlen lässt, besitzt einen ei-

genthümlichen Geruch, besonders wenn es erwärmt wird, hat einen eigenthümlichen, stark aromatischen, etwas scharfen und bitteren Ceschmack, ist weder sauer noch alkalisch, schmilzt oder erweicht nicht beim Erhitzen, sondern verbrennt mit einem eigenthümlichen Geruch und Zurücklassung von Kohle, die nach dem Verbrennen eine geringe Spur von Asche zurücklässt. Von kaltem und warmem Wasser wird es nicht aufgelöst, aber dieses nimmt davon eine ins Röthliche spielende Farbe an. Von Alkohol wird es mit rothbrauner Farbe aufgelöst und daraus mit Wasser gefällt. Durch Chlorwasser wird es daraus mit weisser Farbe gefällt. Von Aether wird es fast nicht gefällt. Durch Salpetersäure wird es zerstört, wobei aber weder Oxalsäure noch Schleimsäure gebildet wird. Verdünnte Säuren lösen es nicht. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rothbrauner Farbe und Wasser fällt es daraus graubraun. Ebenso verhält es sich mit Essigsäure. Von kaustischen Alkalien wird es aufgelöst, aber nicht von kohlensauren, und Säuren fällen es daraus nieder. Wiggers betrachtet es als den eigentlich wirksamen Bestandtheil des Mutterkorns.

Das fette Oel ist von eigenthümlicher Art. Es bleibt bei der Verdunstung des Aetherauszugs zurück. Darauf wird es in kochendem 90 procentigen Alkohol aufgelöst; beim Erkalten scheidet es sich wieder farblos ab, während Cerin und das krystallisirende Stearin in dem Alkohol gelöst bleiben. Es ist farblos, dickflüssig, riecht erwas ranzig, schmeckt milde, hat bei $+ 8^{0}$ ein specif. Gewicht von 0,92185, verdickt sich bei $0^{0}$, erstarrt aber erst zwischen $- 30^{0}$ und $- 36^{0}$. Scheint bei der trocknen Destillation mit anderen Fetten gleichartige Produkte zu geben. Verbrennt ohne Rückstand. Ist unlöslich in kaltem wasserfreien Alkohol löst sich selbst beim Kochen schwer darin auf und fällt beim Erkalten wieder heraus. Lässt sich mit einem gleichen Volum Aether mischen. Wird von Kalihydrat nicht anfgelöst oder verseift. Von concentrirter Schwefelsäure wird es nicht aufgelöst, aber in der Wärme zerstört.

Das krystallisirende Stearin wird aus der Alkohollösung, woraus sich das fette Oel abgesetzt hat, erhalten, wenn der Alkohol bis zu einem gewissen Grade daraus abdestillirt und dann erkalten gelassen wird. Dann setzt

sich daraus ein rothbraunes Oel ab, welches Blättchen von Cerin eingemischt enthält. Der Alkohol mit den darin schwimmenden Cerinblättchen wird abgegossen. Das Oel wird nun mit Aether behandelt, welcher beim Verdunsten das Stearin in weissen, weichen, sternförmigen Krystallen absetzt. Es ist leicht löslich in Alkohol und in kaustischer Kalilauge, woraus es durch Säuren wieder abgeschieden wird in Gestalt einer milchigen Flüssigkeit, woraus es mechanisch nicht abgeschieden werden kann.

Der Zucker, dessen ich bereits Bd. VI. p. 441 in der Anmerkung erwähnt habe, soll nach einer späteren Untersuchung von Liebig und Pelouze in Betreff seiner Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem Mannazucker identisch sein. Dasselbe soll auch der Fall mit dem Schwammzucker im Allgemeinen sein. Dabei bleibt jedoch immer noch die Gährungsfähigkeit dieser beiden Zuckerarten zu erklären übrig, welche der Mannazucker nicht besitzt.

Der stickstoffhaltige Extractivstoff, welcher dem der Pilze analog ist, wird aus dem Alkoholextract durch Wasser ausgezogen, und bleibt nach Verdunstung desselben zurück. Nach einiger Zeit der Ruhe setzt sich daraus der Zucker in schiefen, vierseitigen Prismen ab, worauf die davon getrennte Flüssigkeit im Wasserbade völlig verdunstet wird. Er ist weich, rothbraun, besitzt einen faden, etwas bitteren und aromatischen Geschmack, und riecht dem Fleischextract nicht unähnlich. Er ist leichtlöslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Aether. Aus der Auflösung in Wasser wird er durch Quecksilberoxyd, essigsaures Bleioxyd und Galläpfelinfusion braun gefällt, aber nicht durch salpetersaures Silberoxyd.

Das Fungin bleibt nach dem Ausziehen des Mutterkorns mit Aether, Alkohol und Wasser zurück. Es ist eine graurothe, pulverförmige Masse, geruch-, und geschmacklos, verbrennt mit dem Geruch nach verbranntem Brod, wird durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure gallertartig, wird von kaustischem Kali mit blutrother Farbe aufgelöst und durch Säuren daraus wieder gefällt. Kaustisches Ammoniak nimmt davon eine rothe Farbe an, löst es aber nicht auf.

Die Analyse scheint also die in Betreff der Natur des

Mutterkorns aufgestellte Ansicht, dass es nämlich ein Pilz sei, zu bestätigen.

*Sinapis alba et nigra.* Der Senf ist in mehrfacher Hinsicht merkwürdig, sowohl in Bezug auf seine Anwendung, als auch in Bezug auf seine Bestandtheile. Vor einigen Jahren gaben Henry d. J. und Garot an, dass es ihnen gelungen sei, aus dem weissen Senf ein fettes Oel, und eine eigenthümliche Säure auszuziehen, welcher letzteren sie den Namen *Acide sulfosinapique* aus dem Grunde gaben, weil sie in ihrer Zusammensetzung Schwefel gefunden hatten. Diese Chemiker beschrieben nicht blos diese Säure, sondern auch die krystallisirten Salze, welche sie durch verbindung mit Basen dargestellt hatten. Unter anderen Eigenschaften besass diese Säure die, Eisensalze roth zu färben. Diese Eigenschaft veranlasste Pelouze, ebenfalls den Senf zu untersuchen. Das Resultat seiner Arbeit war, dass der Senf Schwefelcyancalcium enthalte, und dass die von Henry und Garot beschriebene Säure nur Schwefelcyanwasserstoffsäure sei. Wiewohl seine Versuche nicht beweisend waren, veranlassten sie doch Henry und Garot ihre Arbeit wieder aufzunehmen. Sie fanden nun, dass der Senf weder Schwefelcyancalcium, noch Schwefelsenfsäure enthalte, dass die Salze, welche sie unter dem Namen der schwefelsenfsauren beschrieben hatten, nicht existirten, und dass der Senf einen eigenthümlichen krystallisirenden Körper enthalte, der mehrere der Eigenschaften besitze, die sie der vermeintlichen Säure beigelegt hatten, und welcher Schwefel in seiner Zusammensetzung enthalte; diesem Körper gaben sie den Namen *Sulfosinapin*, welchen wir in Sinapin umändern wollen.

*Sinapin.* Diese Substanz kann sowohl aus dem schwarzen als weissen Senf dargestellt werden. Auch ist sie in dem Samen von *Turritis glabra* enthalten. Man befreit den Senf durch Pressen vom fetten Oel, kocht ihn dann mit Wasser, verdunstet das Decoct im Marienbade bis zur Honigconsistenz, und mischt diesen Rückstand mit dem sechs- bis achtfachen Volum wasserfreien Alkohols, wodurch Gummi, Schleim, färbende Materie, essigsaure, citronensaure und phosphorsaure Kalkerde ausgefällt werden. Der

Alkohol wird wieder abdestillirt und der syrupartige Rückstand sich selbst überlassen. Allmälig füllt er sich ganz mit Krystallen von Sinapin an. Die davon abgepresste Mutterlauge liefert beim weiteren Abdampfen noch eine neue Quantität. Das so erhaltene Sinapin löst man in Alkohol, und lässt es von Neuem daraus krystallisiren. Im Fall sie röthlich sind, muss man sie mit Aether behandeln, um damit die färbende Materie auszuziehen. Das Sinapin besitzt folgende Eigenschaften: Es ist weiss, sehr voluminös und leicht. Sein Geschmack ist anfänglich bitter, erinnert aber darauf an Senf. In Alkohol und Wasser löst es sich mit gelber Farbe, und zwar in der Wärme in grösserer Menge als in der Kälte, daher es aus einer in der Wärme gesättigten Lösung beim Erkalten krystallisirt. Die Krystalle sind kleine Nadeln, die sich zu Warzen oder zu blumenkohlförmigen Vegetationen gruppiren. Aus einer sauren Lösung krystallisirt es mit Beibehaltung seiner ursprünglichen Eigenschaften. Es ist vollkommen neutral. Bei der trocknen Destillation liefert es Ammoniak, verbunden sowohl mit Kohlensäure, als mit Schwefelwasserstoff, ein stinkendes Oel und Wasser. Vermischt man seine Lösung mit Chlor, so erhält sie eine braune Farbe; es bildet sich Schwefelsäure und die Flüssigkeit bekommt einen Geruch nach Blausäure. Destillirt man das Sinapin mit Schwefelsäure oder Phosphorsäure und Wasser, so erhält man in der Vorlage eine saure Flüssigkeit, welche Eisensalze roth färbt und in einer eisenhaltigen Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd einen weissen Niederschlag erzeugt, woraus sie schliessen, dass die destillirte Flüssigkeit Schwefelcyanwasserstoffsäure enthalte. Salpetersäure löst das Sinapin mit dunkelrother Farbe auf; dabei entwickelt sich Stickoxydgas und es bildet sich Schwefelsäure. Chlorwasserstoffsäure färbt das Sinapin grün; erhitzt man es damit, so entwickelt sich Cyanwasserstoffsäure. Nach Henry und Garot zersetzen die Alkalien das Sinapin in der Art, dass flüchtiges Senföl und ein Sulfocyanür gebildet wird. Andere Chemiker läugnen aber bestimmt diese Bildung von flüchtigem Senföl unter dem Einflusse der Alkalien, wie wir weiter unten sehen werden. Die Lösung des Sinapins in Kali nimmt anfänglich eine dunkelgelbe und darauf eine grüne Farbe an, und dies ist

hier so empfindlich, dass ein damit bestrichenes und getrocknetes Papier ein gutes Reagenspapier auf freies Alkali sein soll; versetzt man diese Lösung, oder die des Sinapins in einer alkalischen Erde, mit einer Säure, so fällt der grösste Theil des Sinapins in seinem früheren Zustand wieder nieder. Ebenso erhält man es durch Verdunstung seiner ammoniakalischen Auflösung. Erhitzt man aber trockne Gemenge von Sinapin und Salzbasen, so entsteht ein Sulfocyanür. Wie ich bereits erwähnt habe, färbt das Sinapin die Eisensalze roth und bringt in den Lösungen der Salze von Kupfer und Quecksilber einen weissen Niederschlag hervor. In der Lösung von salpetersaurem Silberoxyd bewirkt es einen dicken, käsigen Niederschlag. Fällt man eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd so genau wie möglich mit Sinapin, zersetzt durch Schwefelwasserstoff den Ueberschuss von Silbersalz, der sich in der Flüssigkeit finden kann, sättigt die Salpetersäure genau mit Kali, und verdunstet die Flüssigkeit, so bleibt eine grüne organische Substanz zurück. Bis jetzt hat man dieses Verhalten noch nicht weiter benutzt und verfolgt. Henry und Garot sagen nur, dass sie glauben, der Silberniederschlag bestehe aus Schwefelcyansilber, und das Sinapin sei in Schwefelcyan, welches sich mit dem Silber verbunden habe, und in diese grüne Materie zersetzt worden. — Diese Chemiker haben das Sinapin durch Verbrennung mit Kupferoxyd analysirt. Nach ihnen ist es zusammengesetzt aus:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff . . | 57,920 |
| Wasserstoff . . | 7,795 |
| Stickstoff . . . | 4,940 |
| Schwefel . . . | 9,657 |
| Sauerstoff . . . | 19,688 |

Eine Atom-Berechnung lässt sich nicht bestimmt machen, wird aber die Zusammensetzung mit der des Senföls verglichen, so sieht man deutlich ein, welche Beziehungen das Sinapin zu diesem hat, und es dürfte als entschieden anzunehmen sein, dass das Senföl aus dem Sinapin auf eine analoge Weise wie das Bittermandelöl aus dem Amygdalin gebildet werde. Das Sinapin enthält weniger Schwefel und Stickstoff, als das Senföl, woraus folgt, dass auch hier

hier zugleich mit dem Oel andere Substanzen gebildet werden müssen.

Die Beobachtungen von Henry und Garot sind nachher durch Fauré, Robiquet und Boutron-Charlard bestätigt und erweitert worden. Die letzteren Chemiker hatten sich vorgesetzt zu zeigen, dass das flüchtige Senföl nicht fertig gebildet in dem Senfsamen enthalten sei, sondern dass es unter dem Einflusse von Wasser, gleichwie das flüchtige Oel der bitteren Mandeln, gebildet werde. Aus ihren Versuchen geht hervor, dass der zuerst mit Alkohol und darauf mit Wasser behandelte Senf kein Oel liefert, und Fauré hat gezeigt, dass der schwarze Senf, welcher am meisten flüchtiges Oel liefert, davon nichts gibt, wenn man ihn der Destillation unterwirft, nachdem er vorher mit saurem oder alkalischem Wasser befeuchtet worden ist. Dasselbe ist der Fall, wenn man dem Wasser, in welchem man den Senf maceriren lässt, vor der Destillation ein wenig Säure oder Alkali zusetzt, so dass also diese Reagentien andere Verbindungsverhältnisse zu veranlassen scheinen. Das einmal gebildete Oel wird weder durch saures noch alkalisches Wasser zersetzt. Aber aus den Versuchen der angeführten Chemiker scheint hervorzugehen, dass das Sinapin vielleicht nicht der einzige Körper ist, welcher zur Erzeugung des flüchtigen Oels beiträgt, auch hat Fauré gefunden, dass der durch Destillation von allem flüchtigen Oel befreite schwarze Senf in der Retorte ein Decoct hinterlässt, welches noch Sinapin liefert.

Die Arbeit von Robiquet und Boutron-Charlard enthält viele sehr wichtige Thatsachen für die Kenntniss des Senfsamens. Diese Chemiker haben gefunden, dass der Aether, womit man den durch Pressen von fettem Oel befreiten Senf behandelt, eine den fetten Körpern analoge röthliche Materie ausziehe, die einen ausnehmend scharfen Geschmack besitzt, aber geruchlos ist. Diese Substanz ist nicht flüchtig, löst sich nicht in Alkohol, und kann durch kalten Alkohol von dem fetten Oel befreit werden, welches der Aether gleichzeitig mit aufgelöst hatte. Enthält der angewandte Aether ein wenig Säure, so besitzt die scharfe Materie die Eigenschaft, Eisensalze zu röthen; dessen ungeachtet enthält sie nicht die geringste Spur von Sinapin.

Alkohol, womit man den durch Aether erschöpften Senf behandelt, nimmt eine dunkelrothe Farbe an, und verdunstet man diese Lösung bis zu Syrupsconsistenz, so erhält man Krystalle von Sinapin, welche ebenfalls die Eigenschaft besitzen, Eisensalze roth zu färben.

Lässt man die ausgepresste Masse mit wasserfreiem Alkohol kochen, so erhält man eine grünlich gelbe Lösung, die nach Verlauf von einiger Zeit Krystalle von Sinapin liefert, welches nicht alle von Henry und Garot für das Sinapin angegebenen Eigenschaften besitzt. Weder die alkoholische Lösung noch der Rückstand enthalten einen scharfen Körper, ein Umstand, der es sehr wahrscheinlich macht, dass die bei diesen Versuchen erhaltenen Substanzen nicht alle gebildet waren, sondern Produkte sind, die je nach den angewandten Reagentien verschieden ausfallen. Das aus dem Senf blos durch Alkohol ausgezogene Sinapin bildete gelbliche Krystalle, die an Aether ein wenig anhängendes fettes Oel abtraten. Es löste sich viel weniger leicht in Alkohol, als das nach vorhergehender Behandlung mit Aether dargestellte Sinapin. Seine wässrige Lösung gab bei gelinder Verdunstung keine Krystalle, sondern hinterliess eine gelbe, firnissähnliche Masse, die sich von dem Gefässe in Gestalt von Blättchen ablöste. — Es färbte die Lösungen der Eisensalze nicht roth, und erzeugte nicht mit Alkalien den Geruch des flüchtigen Senföls, besass aber im Uebrigen alle Eigenschaften des Sinapins von Henry und Garot. Bei der Analyse dieses Sinapins fanden Robiquet und Boutron-Charlard darin dieselbe Menge von Schwefel, welche in dem Sinapin von Henry und Garot enthalten ist; auch ist dieses Element dasjenige, dessen Gewicht am leichtesten mit Genauigkeit zu bestimmen ist. Dagegen fanden sie darin halb so viel Stickstoff als Henry und Garot. Das Resultat ihrer Analyse war folgendes:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 54,0003 |
| Wasserstoff | 10,6512 |
| Stickstoff | 2,8392 |
| Schwefel | 9,3670 |
| Sauerstoff | 23,1426 |

Fauré, welcher hauptsächlich mit dem schwarzen Senf arbeitete, fand, dass dieser nichts von seinem scharfen Ge-

schmack verliert, wenn man ihn mit Aether erschöpft; und dass der Rückstand, in Wasser vertheilt, bei der Destillation flüchtiges Senföl liefert, ganz so wie es mit den bitteren Mandeln der Fall ist. Der bei der Behandlung mit Aether erhaltene Rückstand tritt an Alkohol, ausser anderen Substanzen, auch Sinapin ab. Fängt man aber damit an, den schwarzen Senf mit Alkohol zu behandeln, so verliert er dadurch gänzlich seinen scharfen Geschmack, und man kann dann daraus kein flüchtiges Oel mehr gewinnen. Der Alkohol enthält das Sinapin und andere Substanzen aufgelöst. Fauré hat auch die interessante Beobachtung gemacht, dass, wenn man den pulverisirten schwarzen Senf mit Wasser, dem Schwefelsäure oder kaustisches Kali zugesetzt worden ist, behandelt, wie bereits erwähnt wurde, kein flüchtiges Oel gebildet werde; dass sich aber, wenn man der alkalischen Flüssigkeit, Säure, oder der sauren Flüssigkeit Alkali zusetzt, ein Körper niederschlägt, welcher sich in kochendem Alkohol auflöst; die Lösung ist himmelblau, und wenn man sie verdunstet, so bleibt der gelöste Körper, mit ein wenig Sinapin vermischt, als eine grüne Masse zurück. — Diese bis jetzt zum Theil noch chaotischen Erscheinungen, welche die bitteren Mandeln und der Senfsamen in ihrem Verhalten zeigen, werden ohne Zweifel bei weiterer Verfolgung neue und wichtige Ansichten in Betreff der Resultate der Analysen gemengter organischer Substanzen eröffnen, und uns zunächst über die Art des Vorkommens der flüchtigen Oele in den Pflanzen und über den Umstand belehren, warum diese Oele nicht verschwinden, wenn man die Pflanzen, worin sie enthalten sind, austrocknet, oder wenn man sie, wie es bei einigen der Fall ist, jahrelang aufbewahrt.

*Strychnos Ignatii* und *Nux vomica* enthalten, nach Pelletier und Caventou: grünes, butterartiges *Fett*, *Wachs*, *milchsaures Strychnin*, gelben, extractartigen *Farbstoff*, viel *Gummi*, *Pflanzenschleim*, etwas *Stärke* und *Pflanzenfaser*. In der Ignatiusbohne beträgt der Strychningehalt 1,2 Proc., aber in den Krähenaugen nur 0,4; dagegen enthalten letztere viel mehr gelbes Extract und Fett.

*Tamarindus indica*. Das Mark (Pulpa) von dieser Frucht hat Vauquelin analysirt, welcher darin fand:

| | |
|---|---|
| Zucker | 12,5 |
| Gummi | 4,7 |
| Pectinsäure | 6,2 |
| Aepfelsäure | 0,4 |
| Citronensäure | 9,4 |
| Weinsäure | 1,5 |
| Saures weinsaures Kali | 3,2 |
| Pflanzenfaser | 31,2 |
| Wasser | 36,5 |
| (Ueberschuss | 5,6) |

Scheele fand im Tamarindenmark keine Citronensäure, sondern nur Weinsäure.

*Tanghinia madagascariensis.* Die giftigen Mandeln von diesem Baum sind von Henry d. j. und Olivier untersucht worden. Nach ihnen erhält man daraus durch Pressen ein mildes, fettes, bei + 10° erstarrendes Oel. Aus dem Rückstande zieht Aether einen eigenen krystallisirenden Stoff aus, den sie *Tanghinin* nennen und der beim Abdampfen des Aethers anschiesst. Er ist in Alkohol von 0,815 auflöslich und krystallisirt beim freiwilligen Verdampfen der Flüssigkeit in durchsichtigen, glänzenden Schuppen, die in der Luft verwittern und undurchsichtig werden. In Wasser ist er nicht auflöslich. Er hat einen äusserst brennenden Geschmack, der zuerst bitter ist und hernach ein Gefühl von Zusammenschnürung des Schlundes bewirkt. Beim gelinden Erhitzen schmilzt er und gleicht dann einem gelben Harze. Er enthält keinen Stickstoff, ist weder sauer noch basisch, und verbindet sich weder mit Säuren noch Alkalien. Innerlich genommen, wirkt er wie ein kräftiges Gift. — Aus der mit Aether behandelten Masse zieht Alkohol eine zähe, braune, schwach bittere Substanz aus, die freie Säure enthält, von Säuren grün, und von Alkalien braun wird. Sie enthält keinen Stickstoff, und gibt, in concentrirter Auflösung, mit Säuren blaugrüne Niederschläge. Alkali, (Ammoniak ausgenommen), und alkalische Erden schlagen eine braune Masse nieder. — Die Früchte enthalten ferner viel Pflanzeneiweiss, etwas Gummi, und Spuren von Eisen und Kalk.

*Theobroma Cacao.* Die Cacaobohnen enthalten, ausser *fettem Oel* und *Pflanzeneiweiss*, nach Schrader, einen

eigenen *Extractivstoff*, der mit dem des Kaffe's sehr viel Analogie hat, aber rothbraun ist; er fällt, wie der vom Kaffe, die Eisensalze mit grüner Farbe. Nach der Analyse von Lampadius betragen die Schalen 11,3 Proc. vom Gewicht der Cacaobohnen. In den Kernen fand er:

| | |
|---|---|
| Oel | 53,10 |
| Pflanzeneiweiss | 16,70 |
| Stärke | 10,91 |
| Gummi | 7,75 |
| Rothen Farbstoff | 2,01 |
| Pflanzenfaser | 0,90 |
| Wasser | 5,28 |
| | 96,57 |

Sie lieferten 2 Procent Asche, die hauptsächlich phosphorsaure Kalkerde war. Die Schalen enthielten weder Fett, Gerbsäure noch den rothen Farbstoff. Sie gaben $^7/_{16}$ eines schleimigen Extracts und $^2/_{16}$ eines braunen unlöslichen Rückstandes, woraus Kali eine braune absatzähnliche Substanz auszog. Sie lieferten 5,6 Procent Asche, die viel kohlensaures Kali, wenig phosphorsaure Kalkerde und Kieselerde enthielt.

Das Cacaoöl ist bereits Bd. VI. p. 506 unter den butterähnlichen Fetten abgehandelt worden.

Den eigenthümlichen Farbstoff, das Cacaoroth, erhält man, wenn man das Alkoholextract der Cacaobohnen mit Wasser behandelt und diese Lösung im Marienbade verdunstet; nach Lampadius erhält man 0,021 vom Gewicht der abgeschälten Bohnen eines carmoisinrothen Extracts, welches in Aether unlöslich ist. Säuren vermehren die Intensität dieser Farbe; Alkalien verwandeln sie in blau. Die Lösung dieser Substanz wird durch essigsaures Bleioxyd blau, und durch Zinnchlorür nach einiger Zeit lillafarben gefällt.

*Triticum hybernum*, *spelta*, *monococcon*, *dicoccon*. Wir besitzen mehrere Untersuchungen vom Waizen. Unser gewöhnlicher Waizen, *T. hybernum*, gemengt mit *T. turgidum*, enthält nach folgenden, von Vauquelin angestellten Untersuchungen mit mehreren Sorten Waizenmehl:

| Waizenmehl-Sorten. | Wasser. | Pflanzenleim. | Stärke. | Zucker. | Gummi. | Kleie. | Summe. | Wasser zum Kneten. |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Französischer Waizen | 10,0 | 10,96 | 71,49 | 4,72 | 3,32 | — | 100,49 | 50,3 |
| Sogen. harter Waizen von Odessa | 12,0 | 14,55 | 56,50 | 8,48 | 4,90 | 2,3 | 98,73 | 51,2 |
| Weicher Waizen von Odessa | 10,0 | 12,00 | 62,00 | 7,56 | 5,80 | 1,2 | 98,42 | 54,8 |
| Dieselbe Art | 8,0 | 12,10 | 70,84 | 4,90 | 4,60 | — | 100,41 | 37,4 |
| Dieselbe Art | 12,0 | 7,30 | 72,00 | 5,42 | 3,30 | — | 100,02 | 37,2 |
| Pariser Bäckermehl | 10,0 | 10,20 | 72,80 | 4,20 | 2,80 | — | 100,00 | 40,6 |
| Waizenmehl für öffentliche Anstalten (besseres) | 8,0 | 10,30 | 71,20 | 4,80 | 3,60 | — | 97,90 | 37,8 |
| Desgleichen (geringeres) | 12,0 | 9,02 | 67,78 | 4,80 | 4,60 | 2,0 | 100,21 | 37,8 |

Bemerkenswerth ist die grössere Reichhaltigkeit an Zucker beim Mehle von Odessa, vor dem französischen. Was hier Pflanzenleim genannt wird, ist **Beccaria's** Gluten oder Kleber, d. h. ein Gemenge von Pflanzenleim und Eiweiss. Das Gummi ist nicht ganz von gleicher Natur wie das gewöhnliche; es ist braun, hält Stickstoff, gibt mit Salpetersäure keine Schleimsäure, sondern Oxalsäure und Bitterstoff. Es enthält sauren phosphorsauren Kalk. Die letzte Columne oder das Knetungswasser bedeutet die Menge von Wasser, womit das Mehl einen richtigen Teig giebt. Seine Menge steht gewöhnlich zu der des Pflanzenleims im Verhältniss. Der harte Waizen von Odessa weicht hiervon ab, wovon die Ursache darin liegt, dass in diesem Mehle die Stärke, statt wie gewöhnlich ein feines Pulver zu sein, kleine durchsichtige, gestossenem Gummi ähnliche Körner bildet, und also eine geringere Menge Wassers aufnimmt.

**Fuss** hat drei Arten von Waizen mit folgenden Resultaten analysirt:

| | | | |
|---|---|---|---|
| Pflanzenleim . . . . . . . . . . | 15,04 | 19,56 | 15,51 |
| Stärke . . . . . . . . . . . . . | 56,03 | 56,67 | 58,90 |
| Pflanzeneiweiss . . . . . . . . . | 0,15 | 0,88 | 0,30 |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Schleimzucker . . . . . . . . . | 0,60 | 0,60 | 0,68 |
| Gummi . . . . . . . . . . . . . . | 0,41 | 0,48 | 0,40 |
| Saure phosphorsaure Salze . . . | 0,08 | 0,06 | 0,06 |
| Pflanzenfaser und Hülsen . . . . | 8,30 | 6,66 | 6,99 |
| Wasser . . . . . . . . . . . . . | 9,39 | 8,45 | 9,70 |

De Saussure hat einige Untersuchungen über die in den Waizenkörnern während des Keimens vorgehenden Veränderungen angestellt. Die Versuche beweisen, dass dabei Sauerstoff aus der Luft absorbirt, und dass, wenn die keimenden Samen zusammenliegen, die Temperatur über die der umgebenden Luft erhöht wird, jedoch stets so unbedeutend (½ bis 1½ Grad), dass niemals diese Temperatur-Erhöhung als ein zur Beschleunigung des Keimens mitwirkender Umstand betrachtet werden kann, wenn die Körner einzeln keimen. Folgende analytische Resultate zeigen mit einem Ueberblick die Veränderung der Materie unter dem Keimen:

| | Waizen vor dem Keimen. | Nach dem Keimen. | Nicht gekeimter W., der 6 Monate lang ohne Luftzutritt unter Wasser gelegen hat. |
|---|---|---|---|
| Stärke . . | 73,72 | 65,80 | 61,81 |
| Gluten . . | 11,75 | 7,64 | 0,81 |
| Dextrin . . | 3,46 | 7,91 | 1,93 |
| Zucker . . | 2,44 | 5,07 | 10,79 |
| Eiweiss . . | 1,43 | 2,67 | 8,14 |
| Kleie . . . | 5,50 | 5,60 | 4,07 |

Graeger hat die schwarze Substanz untersucht, welche in den brandigen Aehren enthalten ist, und das ausmacht, was man den Brand im Waizen nennt. Sie enthält 2 Arten von Fett, wovon die eine durch Aether und die andere, welche von Aether nicht gelöst wird, durch Alkohol ausgezogen wird. Der Rückstand löst sich mit brauner Farbe sowohl in Ammoniak als auch in Kali, und wird daraus durch Säuren schwarzbraun gefällt. Er scheint also mit der Modification von Fungin, welche im Mutterkorn enthalten ist, übereinzukommen; was um so wahrscheinlicher wird, als dieser Brand wohl ein mit Uredo verwandtes cryptogamisches Gewächs ist. — Nach Fourcroy und Vauquelin enthält der Brand im Waizen: ein grünes, butterartiges, scharfes und stinkendes Oel 33,4, eine in Wasser und nicht in Alkohol lösliche stickstoffhaltige Substanz, die von Gall-

äpfelinfusion und den meisten Metallsalzen gefällt wird, 25,0, eine unlösliche, pulverige, schwarze, kohlige Materie 20,0, und dabei saure phosphorsaure Kalk- und Ammoniak-Talkerde.

*T. monococcon* ist von Zenneck untersucht. Das ungesiebte Mehl gab:

| | |
|---|---|
| Pflanzenleim und Pflanzeneiweiss . . . . . . . . | 16,334 |
| Stärke . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 64,838 |
| Gummi, Zucker und Extractivstoff . . . . . . . | 11,347 |
| Hülsen . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 7,481 |

Das gesiebte gab:

| | |
|---|---|
| Pflanzenleim und Eiweiss . . . . . . . . . . . | 15,536 |
| Stärke . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 76,459 |
| Zucker, Gummi und Extract . . . . . . . . . . | 7,198 |
| Hülsen . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 0,807 |

Es ist nicht wohl einzusehen, wohin beim Sieben so viel Pflanzenleim, Eiweiss und extractive Stoffe gekommen sind.

*T. spelta*, analysirt von Vogel, gab, auf 100 Th. feinsten Mehls:

| | |
|---|---|
| Feuchten und weichen Pflanzenleim mit Eiweiss . . | 22,5 |
| Stärke . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 74,0 |
| Zucker . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 5,5 |
| (Ueberschuss . . . . . . . . . . . . . . . . . . | 2) |

Der Waizen gibt sehr wenig Asche, nämlich nur 0,15 Proc., die, nach Henry, phosphorsaure Salze mit Ueberschuss von Säure und mit Natron, Kalkerde und Talkerde zu Basen, enthält, keine oder nur geringe Spuren von Schwefelsäure,

*Vaccinium Myrtillus.* Die Heidelbeeren enthalten, nach Scheele, ein Gemenge von *Aepfelsäure* und *Citronensäure.* Ihr Saft enthält ausserdem: *Zucker*, *Gummi*, *Pectin*, wenig *Pflanzeneiweiss*, so dass der Saft weniger als andere Beerensäfte zu gähren geneigt ist; und vorzüglich in der Schale enthalten die Beeren in Menge einen *blauen Farbstoff*, der von Säuren roth, von kohlensauren Alkalien grün, und von kaustischen braun oder braungelb wird. Er zeichnet sich durch die Eigenschaft aus, bei der Verdauung nicht zerstört zu werden, und daher sowohl die Excremente blau oder schwarzblau zu färben, als auch in den Urin überzugehen.

*Vaccinium Oxycoccus* und *Vitis idaea.* Die Moosbeeren und Preiselbeeren enthalten, nach Scheele, Citronensäure, fast ganz ohne Aepfelsäure. Im Uebrigen ist ihre Zusammensetzung nicht untersucht.

*Veratrum Sabadilla.* Der Sabadillsamen enthält, nach der Analyse von Meissner:

| | |
|---|---|
| Talgartiges Fett | 0,43 |
| Wachs | 0,10 |
| Fettes Oel | 24,20 |
| In Aether lösliches Harz | 1,45 |
| In Aether unlösliches Harz | 8,43 |
| Veratrin | 0,58 |
| Bitteren Extractivstoff mit einer nicht bestimmten Säure | 5,97 |
| Zuckerartiges Extract | 0,65 |
| Gummi | 4,82 |
| Stickstoffhaltige Substanz, mit Kalisalzen | 1,11 |
| Pflanzenschleim, mit oxalsaurem Kalk | 1,06 |
| Durch Kali ausgezogenen Extractabsatz | 24,14 |
| Pflanzenfaser | 20,56 |
| Wasser | 6,40 |

Nach Pelletier und Caventou ist das Veratrin darin mit Galläpfelsäure verbunden, und das Oel enthält, wie Bd. VI. 551 angeführt ist, Sabadillsäure. Die Asche besteht fast nur aus kohlensaurem und phosphorsaurem Kalk, mit einer Spur von Kali und Kieselerde. Sowohl das Veratrin als das Sabadillin und einige andere in diesen Samen aufgefundene Substanzen sind bereits im Bd. VI. pag. 324 abgehandelt worden.

*Vicia Faba.* Die Saubohne hat Einhof analysirt und enthält nach ihm:

| | |
|---|---|
| Stärke | 34,17 |
| Pflanzenleim | 10,86 |
| Pflanzeneiweiss | 0,81 |
| Extract, von bitterem, etwas säuerlichem Geschmack und zuckerhaltig | 3,54 |
| Gummi | 4,61 |
| Stärkeartige Faser | 15,89 |
| Phosphorsaure Kalkerde und Talkerde | 0,98 |
| Aeussere Schale | 10,05 |

| | |
|---|---|
| Wasser | 15,63 |
| (Verlust | 3,46) |

Die Schalen enthalten viel Gerbsäure, weshalb die Bohnen beim Kochen in rostigen Gefässen dunkler werden.

*Vitis vinifera.* Der saure Saft der unreifen Trauben enthält, nach Scheele, keine andere Säure, als *Weinsäure*, womit auch Braconnot, gegen Proust, übereinstimmt. In dem Safte der reifen Trauben ist, nach Bérard, enthalten: *riechender Stoff*, *Traubenzucker*, *Gummi*, *Pflanzeneiweiss*, *Aepfelsäure* und *äpfelsaurer Kalk*, *Weinstein* und *weinsaurer Kalk*, und *freie Weinsäure*.

*Viscum album.* Die Mistel enthält in allen ihren Theilen einen eigenen zähen und klebrigen Stoff, welchen man *Viscin* (Vogelleim) genannt hat, und den man aus der Rinde und den grünen Theilen durch mechanische Mittel abscheiden kann, indem man z. B. den Saft aus diesen oder den Beeren auspresst und die schleimige Flüssigkeit in Wasser malaxirt, wobei der Vogelleim als eine weisse, undurchsichtige Masse an den Fingern haftet und sie zusammenklebt. Man erhält ihn auch aus den getrockneten Mistelbeeren, die von Henry untersucht worden sind, wenn man dieselben zu wiederholten Malen mit Aether behandelt. Der Aether löst zuerst grünes Wachs und Viscin, und darauf jedesmal ein reineres Viscin auf, das nach dem Abdestilliren des Aethers farblos zurückbleibt. — Nach dieser Behandlung mit Aether zieht Alkohol einen braunen, in Wasser löslichen Extractivstoff aus, der nach Misteln riecht und von Bleiessig gefällt wird. Die mit Alkohol behandelten Beeren schwellen in Wasser sehr bedeutend auf; dasselbe nimmt daraus ein Gummi auf, während es einen unlöslichen Pflanzenschleim ablöst und aufquillt, der sich schwer mechanisch aus der Auflösung wegbringen lässt. Letztere hinterlässt, vom Schleime abfiltrirt, ein zähes, dem arabischen ähnliches Gummi, das mit Salpetersäure Schleimsäure gibt, aber nicht, wie jenes, von Bleiessig und kieselsaurem Kali gefällt wird. — Ausserdem enthalten diese Beeren Pflanzenfaser und pflanzensaure Salze von Kali, Kalkerde, Talkerde und Eisen. — Das Viscin ist eigentlich als eine Art klebrigen, nicht trocknenden Harzes zu betrachten, in welchem Falle es einem zusammengeschmolzenen Gemenge von Talg und Colophon ähnlich ist. Es ist in Aether

und Salpeteräther, nicht aber in Essigäther auflöslich, der nur Wachs und Blattgrün daraus aufnimmt. Kochender Alkohol löst wenig oder nichts davon auf, zieht aber Wachs aus, weshalb er sich beim Erkalten trübt. Auch in Terpenthin-, Rosmarin- und Steinöl ist es auflöslich. Von kaustischem Alkali wird es in der Wärme aufgenommen, und diese Verbindung ist in Alkohol löslich. Salpetersäure verwandelt es in Oxalsäure und in ein gestehendes Fett. Verdünnte Säuren wirken nicht darauf.

Im Zusammenhang hiermit ist einer von Macaire untersuchten Substanz zu erwähnen, die aus dem Fruchtboden und dem Involucrum der Atractylis gummifera ausschwitzt, und die er als reines Viscin erkannte. Es ist klebrig, so dass es an den Händen haftet, es trocknet nicht, ist halbdurchscheinend und von röthlicher Farbe. Es erweicht beim Erhitzen, schmilzt dann und bläht sich auf, besitzt aber nach dem Erkalten noch seine Klebrigkeit. Es kann entzündet werden, brennt mit leuchtender Flamme, und gibt dabei einen Rauch und Geruch, wie ein brennendes Oel. Unter den Destillationsproducten befindet sich kein Ammoniak. Lange unter Wasser verwahrt, wird seine Farbe gebleicht, es wird undurchsichtig, löst sich aber nicht auf. In kochendem Wasser wird es aber wieder durchsichtig, weicher, klebender und fadenziehend; es wird aber nicht im Mindesten darin aufgelöst. Kalter Alkohol löst es gar nicht, kochender nimmt ein wenig davon auf, was sich aber beim Erkalten in weissen Flocken wieder ausscheidet. Von kochendem Aether wird es am besten aufgelöst, und beim Erkalten scheidet sich wieder etwas ab. Diese Lösung ist grüngelb gefärbt, und lässt nach dem Verdunsten des Aethers das Viscin so klebend zurück, dass man es kaum von den Fingern ablösen kann. Zum Terpenthinöl verhält es sich wie zum Aether; das Terpenthinöl dunstet nicht völlig davon weg, sondern hinterlässt es in einem ausserordentlich klebenden und durchsichtigen Zustande; kochender Alkohol zieht das Terpenthinöl aus. Fette Oele wirken weder kalt noch warm darauf. Schwefelsäure zerstört es und färbt sich damit langsam braun. In der Wärme wird die Masse schwarz und verkohlt. Salpetersäure löst es langsam auf und färbt sich dabei gelb. Nach Verdunstung bis zur Trockne bleibt eine

hellgelbe, nicht bittere Masse, welche keine Oxalsäure enthält und angezündet wie Zunder verglimmt. Von kaustischem Kali wird es mit rother Farbe aufgelöst. Von kochender Essigsäure wird das Viscin nicht aufgelöst, dagegen von kaustischen Alkalien, die sich dabei schwach färben. Es besteht nach Maçaire Prinsep's Analyse aus 75,6 Kohlenstoff, 9,2 Wasserstoff und 15,2 Sauerstoff. Der gewöhnliche Vogelleim ist nach ihm ein Gemisch von Viscin, Pflanzenschleim und Essigsäure. Macaire bereitete diesen aus dem Splint von Ilex aquifolium, welcher zerschnitten und 6 Stunden lang mit Wasser gekocht wurde. Der grösstentheils ungelöste Splint wurde in einem verschlossenen Gefäss in die Erde vergraben. Nach 3 Wochen fand er darin viel Viscin gebildet; er wurde nun mit Wasser zu einem Brei gestossen und dieser einige Zeit sich selbst überlassen, wodurch er sich in Vogelleim verwandelte. Der Splint der Mistel gibt dasselbe Resultat. Beide Pflanzen enthalten das Viscin nicht fertig gebildet.

Nees v. Esenbeck d. J. und Clamor Marquart geben an, dass der Milchsaft aus den noch grünen Zweigen von Ficus elastica, Viscin enthält, anstatt Caoutchouc, welches dagegen in dem Saft, welcher aus älteren Zweigen austropft, enthalten sei. Man lässt den Milchsaft der grünen Zweige eintrocknen, und behandelt die trockne Masse zuerst mit Alkohol und hierauf mit Wasser, worauf Aether das Viscin auszieht. Dieses enthält ein wenig Wachs, welches nach Verdunstung des Aethers mit Alkohol ausgekocht werden kann. Das Viscin bleibt dann weiss, klebend und fadenziehend zurück.

Bei einer beständigen Klebrigkeit ist die Zähigkeit des Viscins so gross, dass kleine Vögel, die sich auf die damit bestrichenen Stöcke setzen, mit den Füssen kleben bleiben, woher der Name Vogelleim.

*Zea Mais.* Nach der Analyse von Gorham enthält der Mais:

| | |
|---|---|
| Stärke | 77,00 |
| Zeïn (Bd. VI. pag. 460.) | 3,00 |
| Pflanzeneiweiss | 2,50 |
| Zucker | 1,45 |
| Fxtractivstoff | 0,80 |

| | |
|---|---|
| Gummi | 1,75 |
| Kalksalze von Schwefelsäure und Phosphorsäure | 1,50 |
| Pflanzenfaser | 3,00 |
| Wasser | 9,00 |

Bizio, der ihn ebenfalls analysirte, fand:

| | |
|---|---|
| Stärke | 80,920 |
| Zeïn | 3,025 |
| Pflanzeneiweiss | 2,498 |
| Zucker | 0,895 |
| Extractivstoff | 1,092 |
| Gummiartige Substanz | 2,283 |
| Pflanzenfaser | 8,710 |
| Salze, freie Essigsäure und Verlust | 0,076 |

---

# Nachträge.

Zu Seite 271. Nach Pelletier und Caventou hatte Mulder Gelegenheit, das reine und unvermischte Gummiharz von *Antiaris toxicaria* zu untersuchen. Nach seiner Analyse besteht es aus:

| | |
|---|---|
| Pflanzeneiweiss | 16,14 |
| Gummi | 12,34 |
| Harz | 20,93 |
| Myricin | 7,02 |
| Antiarin | 3,56 |
| Zucker | 6,31 |
| Extractivstoff | 33,70 |

Das *Antiarin* ist nach Mulder's Versuchen eine in feinen Schuppen krystallisirende Substanz, vollkommen farblos, und im hohen Grade begabt mit den giftigen Wirkungen des *Upas Antiar*, von dem es das eigentliche Gift ausmacht. Die übrigen Bestandtheile besitzen keine giftigen Eigenschaften. Bei + 22°,5 bedarf es zu seiner Auflösung 251 Th. Wassers, 70 Th. Alkohols und 2792 Th. Aethers. Von kochendem Wasser bedarf es 27,4 Th. zur Auflösung. Von Säuren und Alkalien wird es

leichter, als von reinem Wasser aufgelöst. Die krystallinischen Schuppen enthalten chemisch gebundenes Wasser, welches bei zwei Versuchen 13,48 und 13,44 Th. auf 100 Th. zurückbleibendes wasserfreies Antiarin betrug. Seine Lösung zeigt weder saure noch alkalische Reaction auf Pflanzenfarben, und wird nicht durch Gerbsäuren gefällt. Nach **Mulder's** Analyse besteht es aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 63,414—63,089 | 14 | 63,13 |
| Wasserstoff | 7,484— 7,392 | 20 | 7,37 |
| Sauerstoff | 29,112—29,519 | 5 | 29,50 |

Sein Atom wiegt 1694,914 = $C^7 H^{10} + 5O$. Da das Antiarin sich weder mit Ammoniakgas noch mit Chlorwasserstoffsäuregas verbindet, und keine der Eigenschaften einer Basis oder Säure besitzt, so hat sein Atomgewicht nur durch den Wassergehalt controlirt werden können, und da der Sauerstoff des Wassers $^2/_5$ von dem des Antiarins beträgt, ein Umstand, der bei Körpern von 2 Atomen Radical und 5 Atomen Sauerstoff nicht ungewöhnlich ist, so folgt, dass 2 Atome Wasser mit einem Atom Antiarin verbunden gewesen sind. Wird hiernach das Atomgewicht berechnet, so beträgt es 1673,8, was nahe mit dem aus den Analysen berechneten übereinstimmt.

Das **Harz** ist elektronegativ. Wird seine Lösung in Alkohol mit einer Lösung von Bleizucker in Alkohol im Ueberschuss versetzt und hierauf Wasser zugefügt, so fällt ein Resinat mit Bleioxyd nieder, welches aus 23,44 Procent Bleioxyd und 76,56 Procent Harz besteht. **Mulder** fand es zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | Atome. | Berechnet. |
|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 83,023 | — 16 — | 83,04 |
| Wasserstoff | 10,272 | — 24 — | 10,17 |
| Sauerstoff | 6,705 | — 1 — | 6,79 |

Das Atomgewicht = 1472,747 = $C^8 H^{12} + O$. Das Harz enthält in dem Resinat dreimal so viel Sauerstoff, als das Bleioxyd, woraus folgt, dass

das Atom des Harzes entweder dreimal so gross ist, wie nach dem Resultat der Analyse, oder, was eben so wahrscheinlich ist, dass die Bleiverbindung ein Triresinat gewesen ist.

Das **Myricin** besitzt alle äussere Eigenschaften des Myricins aus Bienenwachs und des Myrica-Wachses, unterscheidet sich aber davon durch seine Zusammensetzung, die mit der des Myricins zwar analog, aber doch nicht dieselbe ist. **Mulder** fand es zusammengesetzt aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 78,037 | — | 10 | — | 78,26 |
| Wasserstoff | 11,682 | — | 18 | — | 11,50 |
| Sauerstoff | 9,948 | — | 1 | — | 10,24 |

Zu Seite 347. **Trommsdorff** d. J. gibt an, dass, wenn das *Gentianin* nach einander mit kleinen Portionen Aethers, und hierauf mit kaltem Alkohol ausgewaschen werde, diese eine bräunliche, zähe, intensiv bitter schmeckende Substanz ausziehen, und das Gentianin in seidenglänzenden Krystallen zurücklassen, entweder ohne alle, oder mit nur sehr wenig Bitterkeit, die sie verlieren, wenn sie durch Wiederauflösen in kochendem Alkohol umkrystallisirt werden. Es lässt sich beinahe ohne Rückstand sublimiren, erfordert dazu aber eine viel höhere Temperatur als + 100°. Seine Lösung fällt nicht die neutralen Salze von Blei oder Silber; gibt aber mit den Salzen von Eisenoxyd und Kupferoxyd characteristische Niederschläge. Das Gentianin reagirt auf Lackmus nicht sauer, treibt aber aus kohlensauren Alkalien die Kohlensäure aus, und bildet mit diesen goldgelbe, bestimmte Verbindungen, die meistentheils krystallisirt erhalten werden können.

Zu Seite 362. Das *Senegin* ist von **Quevenne** analysirt worden, welcher es zusammengesetzt fand aus:

| | Gefunden. | | Atome. | | Berechnet. |
|---|---|---|---|---|---|
| Kohlenstoff | 55,704 | — | 22 | — | 55,93 |
| Wasserstoff | 7,529 | — | 36 | — | 7,47 |
| Sauerstoff | 36,767 | — | 11 | — | 36,60 |

Eine Controle für dieses Atomgewicht konnte

# Nachtrag zum VI. Band.

## Ueber die Analyse organischer Körper durch Verbrennung.

Seit der Herausgabe dieses Theiles des Lehrbuchs ist über die organische Analyse eine sehr wichtige Arbeit von Professor Liebig in Giessen mitgetheilt worden; sie bildet einen Artikel in dem von ihm und Poggendorff gemeinschaftlich herausgegebenen Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, aus dem sie in besonderen Abdrücken unter dem Titel: Anleitung zur Analyse organischer Körper, in den Buchhandel gegeben ist. Diese Arbeit ist eigentlich eine ausführliche Beschreibung derjenigen Methoden, deren sich Liebig zur Ausführung solcher Analysen bedient, und welche diese Art von Untersuchungen in hohem Grade leicht ausführbar gemacht haben. Allein Liebig hat darin auch den von mir angewandten Verfahrungsweisen einige Aufmerksamkeit geschenkt, die er indessen strenger beurtheilt, als sie es vielleicht verdienen; diese Beurtheilung hat von meiner Seite eine Vertheidigung dessen, was ich in diesem Felde zu vollbringen vermochte, und eine Verdeutlichung solcher Punkte, worin ich missverstanden worden bin, hervorgerufen.

Von den beiden hauptsächlichen Momenten in der Anstellung vegetabilischer Analysen, nämlich der Bestimmung der Quantität des Wassers und der Kohlensäure, hat Liebig die letztere, so wie ich sie ausgeführt habe, unangemerkt gelassen, dagegen aber die erstere gänzlich verworfen. Nach Anführung der von ihm dagegen gemachten Einwürfe, die ich in dem Folgenden zu beantworten beabsich-

tige, äussert er *): »Wir sind, und dies muss ganz besonders hier hervorgehoben werden, gegen die Verbindungs-Methode von Berzelius, weil nach derselben die organische Analyse, in den meisten Händen, die Genauigkeit und Zuverlässigkeit verliert, die man ihr nach der beschriebenen Methode geben kann, und weil sie den Arbeiten mit dem Apparate die Einfachheit benimmt, und ihn nur einer verhältnissmässig kleinen Anzahl von Experimentatoren zugänglich macht.«

Bei der Beschreibung, die ich im VI. Theil dieses Werks von Liebig's Methode, die Verbrennungsröhre mit dem zur Aufnahme des Wassers bestimmten Apparat zu verbinden, gegeben habe, bin ich Mitscherlich's Lehrbuch der Chemie gefolgt. Ich wusste, dass Mitscherlich und Liebig zusammen Analysen ausgeführt hatten, und glaubte, dass die dort angegebene Methode wirklich die von Liebig angewandte wäre. Erst später, nachdem schon dieser Abschnitt gedruckt war, zeigte es sich, dass dem nicht so sei, was ich durch Hinzufügung von Abbildungen des Liebig'schen Apparats auf der zu jenem Bande gehörenden Kupfertafel zu berichtigen suchte, wobei indessen keine andere Beschreibung, als die einfache Erklärung der Kupfertafel am Ende des Bandes, hinzugefügt werden konnte.

Vergleicht man auf dieser Tafel Fig. 11 mit Fig. 17, so fallen sogleich die ungleichen Vorrichtungen in die Augen. Fig. 17 zeigt Liebig's Vorrichtung ganz unverändert. Seine Art, das Wasser aufzusammeln, besteht darin, dass die Röhre c b, die bei ⅓ ihrer Länge zu einer Kugel erweitert und zwischen dieser und dem Verbrennungsrohr schmäler als die übrigen ⅔ ausgezogen ist, mit Chlorcalcium gefüllt ist, und vermittelst eines durchbohrten guten und getrockneten Korks mit dem Verbrennungsrohr verbunden wird.

*) A. a. O. pag. 38.

nicht erhalten werden, weil die Verwandtschaft des Senegins zu Basen zu schwach ist, um bestimmte Verbindungen zu bilden. Es ist wahrscheinlich, dass das relative Atomverhältniss anders, wie das hier angegebene sei.

Rührt man 1 Theil Senegin mit 30 Theilen concentrirter Salzsäure an, lässt es damit 24 Stunden lang stehen, und wäscht es hierauf wohl ab, so hat es seine Eigenschaften verändert. Es ist eine gelatinöse Masse, fast unlöslich in Wasser, wird aber von kochendem wasserfreien Alkohol aufgelöst, woraus es durch Wasser wieder gelatinös gefällt wird, und sich auch beim Erkalten gelatinös absetzt. Eingetrocknet bildet es harte, unregelmässige Klumpen von weisser, in's Gelbe sich ziehender Farbe, schmeckt anfangs nicht, hintennach aber stark bitter. In Wasser schwillt es nicht wieder auf. Seine Lösung in Alkohol röthet Lackmus, und fällt die Salze von Eisen, Kupfer, Blei, Platin, Kalk- und Baryterde. Dieser Körper verbindet sich mit Kali, und die Verbindung schmeckt stark bitter. Das veränderte Senegin wird etwas von Wasser gelöst, welches davon Geschmack bekommt, nicht aber die Eigenschaft, Lackmus zu röthen. — Die Salzsäure, welche diese Veränderung damit hervorgebracht hat, enthält eine Substanz aufgelöst, die sich beim Abrauchen der Säure schwärzt.

Zu Seite 485. *Myrica Gale.* Die Blätter liefern bei der Destillation ein flüchtiges Oel, welches von Rabenhorst näher untersucht worden ist. Es enthält so viel Stearopten, dass das Wasser im Kühlfasse bei seiner Destillation warm gehalten werden muss, wenn das Oel nicht erstarren soll. Inzwischen erhält man bei der ersten Destillation nicht mehr, als was sich in dem Wasser aufgelöst erhält, daher dieses über eine neue Portion Blätter umdestillirt werden muss. Das Oel ist dunkelgelb, beinahe braun, besitzt den Geruch der Pflanze, schmeckt anfangs milde, und darauf brennend und zusammenziehend. Bei $+12^{0}$ ist es beinahe erstarrt, durch

Absetzung des darin enthaltenen Stearoptens, welches 0,7 ausmacht. Sein spec. Gewicht = 0,876 bei + 17°. 100 Th. Alkohols von 0,875 lösen bei + 15° nur 2½ Th. davon auf; in Aether ist es aber leichtlöslich. Es löst Jod mit grüner Farbe auf, ohne damit zu explodiren. Das gemischte Oel bestand aus:

| | |
|---|---|
| Kohlenstoff | 81,75 |
| Wasserstoff | 3,00 |
| Sauerstoff | 15,25 |

24 Pfund Blätter gaben nicht mehr, als 42 Gr. Oel.

# Nachtrag zum VI. Band.

## Ueber die Analyse organischer Körper durch Verbrennung.

Seit der Herausgabe dieses Theiles des Lehrbuchs ist über die organische Analyse eine sehr wichtige Arbeit von Professor Liebig in Giessen mitgetheilt worden; sie bildet einen Artikel in dem von ihm und Poggendorff gemeinschaftlich herausgegebenen Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, aus dem sie in besonderen Abdrücken unter dem Titel: Anleitung zur Analyse organischer Körper, in den Buchhandel gegeben ist. Diese Arbeit ist eigentlich eine ausführliche Beschreibung derjenigen Methoden, deren sich Liebig zur Ausführung solcher Analysen bedient, und welche diese Art von Untersuchungen in hohem Grade leicht ausführbar gemacht haben. Allein Liebig hat darin auch den von mir angewandten Verfahrungsweisen einige Aufmerksamkeit geschenkt, die er indessen strenger beurtheilt, als sie es vielleicht verdienen; diese Beurtheilung hat von meiner Seite eine Vertheidigung dessen, was ich in diesem Felde zu vollbringen vermochte, und eine Verdeutlichung solcher Punkte, worin ich missverstanden worden bin, hervorgerufen.

Von den beiden hauptsächlichen Momenten in der Anstellung vegetabilischer Analysen, nämlich der Bestimmung der Quantität des Wassers und der Kohlensäure, hat Liebig die letztere, so wie ich sie ausgeführt habe, unangemerkt gelassen, dagegen aber die erstere gänzlich verworfen. Nach Anführung der von ihm dagegen gemachten Einwürfe, die ich in dem Folgenden zu beantworten beabsich-

tige, äussert er *): »Wir sind, und dies muss ganz besonders hier hervorgehoben werden, gegen die Verbindungs-Methode von Berzelius, weil nach derselben die organische Analyse, in den meisten Händen, die Genauigkeit und Zuverlässigkeit verliert, die man ihr nach der beschriebenen Methode geben kann, und weil sie den Arbeiten mit dem Apparate die Einfachheit benimmt, und ihn nur einer verhältnissmässig kleinen Anzahl von Experimentatoren zugänglich macht.«

Bei der Beschreibung, die ich im VI. Theil dieses Werks von Liebig's Methode, die Verbrennungsröhre mit dem zur Aufnahme des Wassers bestimmten Apparat zu verbinden, gegeben habe, bin ich Mitscherlich's Lehrbuch der Chemie gefolgt. Ich wusste, dass Mitscherlich und Liebig zusammen Analysen ausgeführt hatten, und glaubte, dass die dort angegebene Methode wirklich die von Liebig angewandte wäre. Erst später, nachdem schon dieser Abschnitt gedruckt war, zeigte es sich, dass dem nicht so sei, was ich durch Hinzufügung von Abbildungen des Liebig'schen Apparats auf der zu jenem Bande gehörenden Kupfertafel zu berichtigen suchte, wobei indessen keine andere Beschreibung, als die einfache Erklärung der Kupfertafel am Ende des Bandes, hinzugefügt werden konnte.

Vergleicht man auf dieser Tafel Fig. 11 mit Fig. 17, so fallen sogleich die ungleichen Vorrichtungen in die Augen. Fig. 17 zeigt Liebig's Vorrichtung ganz unverändert. Seine Art, das Wasser aufzusammeln, besteht darin, dass die Röhre c b, die bei 1/3 ihrer Länge zu einer Kugel erweitert und zwischen dieser und dem Verbrennungsrohr schmäler als die übrigen 2/3 ausgezogen ist, mit Chlorcalcium gefüllt ist, und vermittelst eines durchbohrten guten und getrockneten Korks mit dem Verbrennungsrohr verbunden wird.

---

*) A. a. O. pag. 38.

Die in Liebig's obiger Aeusserung getadelte Verbindungsweise ist die, welche man in Fig. 11 sieht, wo das Verbrennungsrohr nach der Füllung ausgezogen und vermittelst einer Cautschuckröhre mit der Chlorcalciumröhre verbunden ist; aber Liebig's Methode, das Wasser aufzusammeln, unterscheidet sich in noch einem wesentlichen Umstand von der meinigen; er sammelt die ganze Wassermenge im Chlorcalcium auf, während ich das meiste für sich aufsammele, wie Fig. 4 zeigt. Die Gründe, warum ich Liebig's Verfahren zur Aufsammelung des Wassers nimals angenommen habe, sind folgende:

Der erste betrifft den Kork. Ich habe die Anwendung einer hygroscopischen Substanz, deren ungleicher Zustand von Wassergehalt vor und nach dem Versuch nicht mit Zuverlässigkeit zu bestimmen ist, stets zu vermeiden gesucht; aus diesem Grunde habe ich, von Anfang meiner ersten Versuche in diesem Bereiche, den Kork als Verbindungsmittel zwischen dem Verbrennungsrohr und dem Wassergefäss zu verbannen gesucht. Liebig trocknet den Kork vor dem Versuche in einem Platintiegel, der in dem Sandbad bis zu + 120° heiss gehalten wird. Er wird unmittelbar nach der Herausnahme aus dem Tiegel in das Verbrennungsrohr eingesetzt. Er ist nun als wasserfrei zu betrachten. Allein während der Verbrennungs-Operation selbst kommt das in dem Rohr befindliche Ende des Korks in Berührung mit einem warmen und mit Wassergas gesättigten, also an Wasser äusserst reichen Luftstrom, aus welchem es, während der Stunde Zeit, die ungefähr die Verbrennungs-Operation dauert, wieder soviel Wasser aufsaugt, als es auf diesem Wege aufsaugen kann, und bekanntlich geschieht dies viel rascher in einer mit Wasser gesättigten warmen Luft, als in einer kälteren. Erwärmt man nachher auch einige Augenblicke den Kork von aussen, so kann wohl seine äussere Schicht wieder ausgetrocknet werden, allein es ist unmöglich, ihn wieder auf denselben Grad von Trockenheit, wie

bei dem Einsetzen zu bringen. Man braucht nur den Kork vor und nach der Operation zu wägen, um sich von seinem veränderten Gewicht zu überzeugen. Der Gebrauch des Korks veranlasst also einen Fehler, dessen Grösse theils nach der Zeit der Verbrennungs-Operation, theils nach dem Umfang des Korkes variirt. Dieser Fehler besteht in einem Verlust an Wasser. Dass er nicht gross ist, beweisen die anerkannt richtigen Analysen, die auf diese Weise angestellt worden sind. Allein ein Fehler, der bei einem Gehalt von 2, 4 bis 6 Atomen Wasserstoff, so wenig bedeutet, dass das Resultat des Versuchs aus dem Resultat der Verbrennung mit einiger Sicherheit berechnet werden kann, wird ausserordentlich gross bei der Analyse von Körpern, die 16, 20, 40 und darüber Atome Wasserstoff enthalten. — Fehler, die zu vermeiden sind, muss man ausserdem stets vermeiden.

Der zweite Grund betrifft die Auffangung der ganzen Wassermenge im Chlorcalcium. Dies führt den Uebelstand mit sich, dass das erhaltene Wasser nicht auf seine Reinheit geprüft werden kann. Dies ist eine grosse Unvollkommenheit in der Operationsweise; denn geschieht die Verbrennung nicht vollständig, so bilden sich gewöhnlich andere, mehr oder weniger flüchtige Stoffe, welche den Gasen folgen und sich mit dem Wasser condensiren. Ist dieses in die Chlorcalciumstücke eingesogen, so bemerkt man es nicht, und man hat sich einer einfachen und zuverlässigen Probe von der Vollständigkeit der Verbrennung beraubt. War sie vollständig, so ist das Wasser klar, ohne Geruch und Geschmack und ein Tropfen hinterlässt beim Verdunsten auf einem Uhrglase nichts. Sich einer so einfachen Controle zu berauben, ist offenbar keine Verbesserung der Operationsmethode zu nennen.

Nachdem ich nun angegeben habe, was mich bestimmt, Liebig's Methode der Aufsammlung des Wassers und der Verbindung des Wassergefässes mit dem Verbrennungsrohr nicht zu befolgen, will

ich zur Prüfung die Gründe anführen, aus welchen Liebig vor der Anwendung meiner Methode warnt. Diese sind:

1. Das Verbrennungsrohr, nachdem es gefüllt ist, vor der Masse auszuziehen, sei ein Kunststück, welches viel Geschicklichkeit und Uebung erfordere, und veranlasse, dass solche Untersuchungen nur von sehr geübten Händen ausgeführt werden könnten.

Dieser Einwurf ist ohne Grund. Wer sich bei seinen vorbereitenden Uebungen zur Ausführung chemischer Untersuchungen nicht die Geschicklichkeit erwirbt, vor der Lampe Glasröhren zu biegen und auszuziehen, hat sich von einer Menge chemischer Arbeiten ausgeschlossen, bei denen diese Geschicklichkeit durchaus nothwendig ist. Es gehört dies eben so gut zu den ersten Handgriffen, die ein Anfänger in der Chemie zu erlernen hat, als die Geschicklichkeit, aus einem Gefässe in ein anderes zu giessen ohne zu verschütten.

2. Der Apparat werde dadurch zerbrechlich, so dass man es als einen Glücksfall zu betrachten habe, wenn die Operation zu Ende gebracht werde.

Ein Apparat, der stark genug ist, Alles auszuhalten, was vor der Operation nothwendig ist, kann nicht zerbrechlich genannt werden. Es erfordert allerdings weniger Gewalt, eine ausgezogene Röhre abzubrechen, als eine nicht ausgezogene; allein dies kommt hier nicht in Frage. Wollte man bei der Construction eines, zu feinen Untersuchungen bestimmten Apparats die Unachtsamkeit oder zufällige Unglücksfälle in Anschlag bringen, so wäre nichts, was von Glas ist, stark genug.

3. Hat Liebig meine Vorschriften in Betreff dessen, was bei dem Wägen des Wassergefässes nach beendigtem Versuche zu beobachten ist, unrichtig verstanden, wenn er angiebt, dass die Cautschuckröhre, durch welche das Wassergefäss mit dem Verbrennungsrohr verbunden ist, und welche inwendig öfters nass wird, vor dem Wägen abge-

nommen werden solle.*) Weiter unten werde ich auf die Einzelnheiten in Betreff dieses Punktes zurückkommen.

4. Gibt Liebig an, Cautschuckröhren seien für diese Versuche unanwendbar, weil Cautschuck einer der hygroscopischten Körper, und selbst zu Hygrometern anwendbar sei. „Ein kleines Röhrchen," fügt er hinzu, bei 100° getrocknet, nimmt an der Luft in wenigen Augenblicken um 15 bis 20 Milligramm zu." Wäre dies wirklich gegründet, so wäre die von mir vorgeschlagene Verbindungsweise untauglich.

Die Röhren, die ich brauche, werden von einer dünneren Sorte von Cautschuckflaschen gemacht; zur Entfernung der gewöhnlich darin enthaltenen Unreinigkeiten werden sie zuerst mit Wasser ausgekocht und wieder getrocknet, und nun daraus die Röhren geschnitten, wie ich in dem letzten Theile des Lehrbuchs, Art. Röhren, beschrieben habe. Wird eine solche Röhre auf eine Glasröhre aufgezogen und der Rockärmel damit gerieben, so wird sie elektrisch, zum hinreichenden Beweise, dass Cautschuck nicht mehr hygroscopisch ist, als Siegellack und Glas. Allein, nach jener Angabe von Liebig, habe ich durch noch positivere Versuche die Unrichtigkeit derselben nachgewiesen. Drei der Röhren, die ich mehrere Male angewandt hatte, und die nachher mehrere Monate lang ungebraucht aufbewahrt geblieben waren, wurden gewogen; ihr Gewicht betrug 3,75 Gramm. Sie wurden nun 5 Stunden lang einer Temperatur von + 80° ausgesetzt (bekanntlich vertragen sie nicht 100°, ohne sich in der Nath zu öffnen), in einem bedeckten Platintiegel über Schwefelsäure erkalten gelassen, und im Tiegel gewogen. Sie hatten 5 Milligramm an Gewicht verloren. Sie wurden nun 72 Stunden lang im offenen Tiegel stehen gelassen und von Zeit zu Zeit gewo-

*) A. a. O. pag. 37.

gen. Nach Verlauf dieser Zeit hatten sie noch nicht ½ Milligramm aufgenommen. Ich machte nun drei neue Röhren von ungefähr gleicher Schwere, unterwarf sie demselben Versuch, und bekam dasselbe Resultat.

Liebig schreibt vor, die Röhren aus Cautschuckplatten zu scheiden. Ich schnitt daher ein Stück Cautschuck aus einer solchen von Berlin erhaltenen Platte von ungefähr ½ Millimeter Dicke, also viel dünner als das Cautschuck in Flaschen, und folglich von einer vielmal grösseren Oberfläche als die der Röhren; dieses Stück wog 3,19 Gramm. Bei + 100° in wasserfreier Luft getrocknet, wog es 3,18. Nach 2 Stunden hatte es sein Gewicht auf 3,182 erhöht, und erst nach 24 Stunden war es bis zu 3,19 gekommen. Aus diesem Stück konnten 10 Röhren gemacht werden, deren hygroscopische Veränderungen zwischen + 100° und 15° also zu nicht mehr als 1 Milligramm gingen. — Ich kann daher die Ursache der Verschiedenheit unserer Erfahrung nicht erklären, glaube aber nichts desto weniger vollgültig bewiesen zu haben, dass dieser hauptsächliche Einwurf Liebig's gegen die von mir angewandte Verbindungsweise ungegründet ist.

Zu Liebig's Methode, das Kohlensäuregas in liquidem Kalihydrat aufzunehmen, und das nach beendigter Verbrennung in dem Apparat zurückbleibende Gas zu sammeln, habe ich Einiges hinzugefügt, wodurch ich die bei dieser Methode möglichen Beobachtungsfehler zu vermeiden beabsichtigt habe.

Das erste besteht darin, dass ich an dem ausgehenden Schenkel des Liebig'schen Kaliapparats eine mit gröblichem Pulver von Kalihydrat gefüllte, kurze Röhre befestige, um dadurch den Verlust an Wasser zu verhindern, welcher dadurch entsteht, dass während der Operation die wasserfreie Luft des Apparats durch die Lauge geht und daraus, je nach deren verschiedenen Concentration, ungleich grossen Wassergehalt aufnimmt, welcher bei dem nachherigen Durchgange durch das trockene Kali-

hydrat von diesem zurückgehalten wird. Diese Wassermenge mag noch so klein sein, so verursacht sie doch stets eine Gewichtsverminderung des Kaliapparats, wenn sie nicht zurückgehalten wird. Liebig hält diese Vorsicht für unnöthig.

Ferner binde ich hinten an die ausgezogene Spitze des Verbrennungsrohrs, nachdem sie an ihrem äussersten Ende abgeschnitten ist, vermittelst einer Cautschuckröhre eine damit zusammenhängende, mit gröblichem Pulver von Kalihydrat gefüllte Glasröhre an; hierdurch wird beabsichtigt, Wasser und Kohlensäure aus der Luft, die nun durch den Apparat gezogen werden soll, und welche sich sonst zu den Verbrennungsproducten hinzuaddiren würden, zu entfernen. Liebig äussert darüber: „dies ist eine ausführbare, aber unangenehme Operation." Ich habe niemals das Unangenehme bei dieser nur wenige Secunden dauernden Manipulation finden können. Wie ich zeigen werde, ist die Spitze bei meiner Vorrichtung nicht nach oben gebogen, sondern geht gerade aus dem Ofen, es ist ein Schirm dazwischen gestellt und die Operation wird nicht durch die Nähe des Ofens beschwerlich. Liebig äussert hierüber: *) „Alle diese ermüdenden und den einfachen Gang der Analyse hindernden Operationen erspart man sich, wenn man auf folgende Weise verfährt."

Das von Liebig angewandte Verfahren besteht darin, dass das hintere ausgezogene Ende der Verbrennungsröhre in einem stumpfen Winkel nach oben gebogen ist, so dass es nahe über oder an dem Ofen geöffnet wird. Auf dieses geöffnete Ende setzt Liebig, vermittelst eines durchbohrten Korks und angemessen unterstützt, eine weite und lange, oben offene Glasröhre, in der Absicht, die Luft nicht aus dem Ofen, sondern über und etwas neben demselben aufzunehmen. Auf der dem VI. Bande beigefügten Kupfertafel ist Fig. 17 diese Vorrichtung zu sehen. An dem entgegengesetzten Ende des Apparats befe-

*) a. a. O. p. 22.

stigt er, wie die Figur zeigt, vermittelst eines Korks eine Saugröhre, durch welche er einige Secunden lang mit dem Munde Luft durch den Apparat saugt, bis ein, dem im Apparate zurückgebliebenen Gasvolum ungefähr gleiches Volum atmosphärischer Luft eingesogen ist; bemerke man dabei durch den Geschmack etwas Brenzliches, so sei dies in vielen Fällen ohne Bedeutung.

Betrachten wir einen Augenblick, was hierbei stattfindet. Der Luftstrom, der von den, um die Röhre brennenden Kohlen aufsteigt, breitet sich aus, und sein Kohlensäuregas und Wassergas vertheilen sich, nach dem bekannten Vermischungsbestreben der Gase, nach allen Seiten hin gleichförmig. Folglich ist die, durch die Mündung der aufrecht stehenden Röhre in den Apparat eindringende Luft viel reicher an Kohlensäure, nicht selten auch an Wasser, und diese addiren sich zu den Verbrennungsproducten. Wäre das Ende der Röhre nach unten gebogen, so würde die eingesogene Luft nicht mehr als gewöhnlich davon enthalten. Man muss zugeben, dass wenn der Saugende so genau das Maas vom Gasvolum im Munde hat, dass von aussen nicht mehr Luft eingesogen wird, als gerade zur Stellvertretung der vorher im Apparate enthaltenen nöthig ist, dies ohne Bedeutung bleiben würde; allein da die nachkommende Luft das Kohlensäuregas nicht so vor sich herschiebt, wie der Ladstock die Ladung in einem Gewehr, sondern sich mit derselben an der Berührungsstelle vermischt, so muss, zur Vermeidung von Verlust, mehr Luft hindurch geleitet werden, und dann kann selbst ein Ueberschuss erhalten werden. Wäre, bemerkt Liebig ausserdem, Kohle unverbrannt in der Masse zurückgeblieben, so würde auch noch diese durch die Verbrennung auf Kosten der durchströmenden Luft gewonnen werden, womit offenbar zu verstehen gegeben wird, dass mehr Luft hindurch gesogen werden solle; denn sonst würde die neu gebildete Kohlensäure in der Röhre bleiben.

Ich habe den Vorgang hierbei genau zu studiren gesucht. Wird der vor der Austrocknung in der Röhre gelassene Kanal nicht beibehalten, so glückt es kein einziges Mal unter 10 Versuchen, die Luft nach beendigter Verbrennung hindurch zu treiben. Die Kupferoxydmasse, ungeachtet sie sich nach beendigtem Versuch zwischen den Fingern zu Pulver zerreiben lässt, liegt so dicht, dass kein anwendbarer Druck eine Spur von Luft hindurch zu treiben vermag. Durch diesen Kanal geht die Luft, und durchströmt nur eine kleine Menge von Luft die Röhre, so bleibt alles in den Poren der geglühten Masse eingeschlossene Kohlensäure- und Wassergas zurück. Um diese so viel wie möglich herauszubringen, muss Luft lange und langsam darüber fliessen, wo dann die Auswechselung zwischen Luft und Kohlensäure in der geglühten Masse vor sich geht. Dass hierbei ein Saugen mit dem Munde nicht in Rede kommen könne, ist leicht einzusehen.

Ich appellire an das Urtheil Aller, welche gewohnt sind, bei Untersuchungen über die Quellen von Beobachtungsfehlern genau nachzudenken und ihnen vorzubeugen, zu entscheiden, ob die eben erwähnten Vorsichtsmaasregeln als überflüssig und den Gang der Untersuchung störend zu betrachten sind. Es bleiben uns immer noch Beobachtungsfehler genug übrig, die wir entweder nicht entdecken oder nicht vermeiden können.

Endlich hat Liebig den von mir gemachten Vorschlag, bei der Analyse stickstoffhaltiger Substanzen vor der Verbrennung so lange Kohlensäuregas durch das Rohr zu leiten, bis das durchströmende Gas ohne Rückstand absorbirt wird, das heisst, bis alle Luft ausgetrieben ist, für unrichtig erklärt. Liebig behauptet, dass die Luft dadurch nicht ausgetrieben werde. Er drückt dabei die Forderung aus, dass seine Operationsvorschläge nicht eher beurtheilt werden möchten, als bis man sie versucht habe. Ich glaube zu demselben Wunsche berechtigt zu sein. Der Vorschlag ist anwendbar, kann aber nicht

in Schnelligkeit der Ausführung mit dem Gebrauche der Luftpumpe verglichen werden, und erfordert ausserdem, dass die Absorption der Kohlensäure nach der Verbrennung in einer Glocke, und nicht in einem Apparat geschehe, durch welchen das Gas hindurch geleitet wird, — ein Umstand, den ich auch angemerkt habe.

Nachdem ich mich nun über die unerwarteten Einwürfe, die gegen meine Angaben von einem der ausgezeichnetsten Chemiker unserer Zeit gemacht worden sind, erklärt habe, will ich hier ausführlich beschreiben, auf welche Weise ich in der neueren Zeit Analysen von Substanzen, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt, ausgeführt habe.

*1. Austrocknung der Masse in dem Verbrennungsrohr.* In dem Bd. VI. habe ich der Schwierigkeiten erwähnt, die man hat, um das Steigen oder Ausblasen der Masse zu verhindern, wenn das Verbrennungsrohr luftleer gemacht wird, und was man durch Einbringen eines spiralförmig gewundenen Kupferdraths, vor dem Einfüllen der Masse, verhindern könne, jedoch immer noch äusserste Vorsicht erfordere. In der erwähnten Abhandlung indessen gibt Liebig eine andere Methode an, die darin besteht, dass man das Rohr während des Austrocknens auf die Seite legt und in seinem obern Theile der ganzen Länge nach einen Kanal für die Luft lässt. Dieser einfache Handgriff glückt vortrefflich. Nachdem das Verbrennungsrohr gefüllt, und vor der Masse ausgezogen und der verengte Theil zugleich abwärts gebogen ist, wird die Masse, indem man das Rohr horizontal hält, durch Klopfen mit dem Finger auf letzteres, so geschüttelt, dass dieser Kanal sich bildet. Man hat dann einen Cylinder von verzinntem Blech, von der gehörigen Länge, um das ganze Rohr aufzunehmen, und in seiner Mündung mit einem durchbohrten Kork versehen, durch welchen das Rohr eingeschoben wird. Dieser Cylinder wird nun in eine sehr geneigte Stellung ge-

bracht, wie die Kupfertafel Fig. 1. A. B. zeigt, und darin durch einen, im letzten Bande näher beschriebenen Halter C. festgehalten. Man giesst eine passende Menge Wassers hinein und stellt unter das Ende B eine Spirituslampe mit doppeltem Luftzug, von deren Arm das Ende B unterstützt wird, zur Verhinderung der möglicherweise durch das Kochen verursachten Bewegung. Das Ganze wird neben die Luftpumpe aufgestellt, und das Rohr gerade so weit in den Cylinder eingesenkt, dass man das Ende der eingefüllten Masse sieht, — ein Umstand, der zu berücksichtigen ist, damit man bei dem Pumpen bemerkt, wenn sich die Masse heben will.

Auf den Teller H der Luftpumpe hat man einen Hahn mit einer Messinghülse aufgeschraubt, in welche letztere eine weite Glasröhre F von 8 bis 10 Zoll Länge luftdicht eingekittet ist. Diese Röhre ist gefüllt mit gröblichem Pulver von Chlorcalcium, das auf einer Scheibe von Leinwand liegt, welche das Hindurchfallen in den Kanal des Hahnes verhindert. In die obere Mündung der Röhre ist ein Kork luftdicht eingekittet, durch welchen eine, wie Fig. zeigt, gebogene, und am Ende mit einer Cautschuckröhre G versehene Ableitungsröhre hindurchgeht.

Man biegt nun vermittelst der Flamme einer Spirituslampe das äusserste Ende des ausgezogenen Verbrennungsrohrs so, dass es in die Cautschuckröhre gerade hinein und noch ein wenig in die von dem Chlorcalciumrohr kommende Röhre geht, und bindet dann die Cautschuckröhre luftdicht an. Man versucht, ob sich der Apparat luftleer pumpen lässt und dicht hält. Beim Auspumpen der Luft ist stets einige Vorsicht nöthig; denn geschehen die ersten Züge nicht langsam genug, so ist ein Heben der Masse und selbst das Ausblasen von Theilen derselben zu befürchten. Wenn der Apparat dicht hält, wird die Lampe angezündet, und wenn Wasserdämpfe zwischen dem Kork und dem Rohr hervordringen, wird mit Pumpen angefangen und der Apparat so luftleer als möglich gemacht, denn die Austrock-

nung geschieht stets um so vollständiger, je mehr der Luftdruck entfernt ist. In der Luftpumpe, deren ich mich bediene, bleibt gewöhnlich ⅛ Zoll Quecksilberdruck. Die Luft wird sehr langsam wieder eingelassen, theils um bei dem Durchgang durch das Chlorcalcium ausgetrocknet zu werden, hauptsächlich aber um nicht die Masse in das Rohr zurückzuwerfen, worauf sie sich bei dem nächsten Pumpen gewöhnlich etwas hebt. Was die Wirkung des Chlorcalciums betrifft, so ist sie wohl von geringem Gewicht, wenn man bedenkt, dass der Abstand zwischen + 100 ° und dem Thaupunkt, den die Luft haben kann, gross genug ist, um ihr vollkommene Capacität zur Aufnahme des Wassers zu geben. Ohne Zweifel sind schon wenige Auspumpungen zum Austrocknen hinreichend. Ich wende 20 an, denn es ist eine geringe Mühe, diesen Ueberfluss von Sorgfalt auf das Trocknen zu verwenden. Ein mit Kupferoxyd gefülltes Rohr, auf diese Weise ausgetrocknet, gibt beim Glühen kein Zeichen von Feuchtigkeit in dem ausgezogenen Ende, die Austrocknung ist also absolut. Daraus folgt auch, dass man bei solchen Versuchen niemals einen Ueberschuss von Wasser bekommen, sondern dass der einzige Fehler, der begangen werden kann, darin besteht, dass man zu wenig bekommt. Liebig dagegen besteht darauf, ich weiss nicht, aus welchem Grund, dass man gewöhnlich einen Ueberschuss von Wasser bekomme, der sich bis zu 5 bis 6 Milligramm belaufen könne, was bei richtig ausgeführter Trocknung unmöglich ist.

Nachdem die Masse in dem Rohr ausgetrocknet ist, wird dieses herausgenommen, das gebogene gerade Ende an der Biegung abgeschnitten, oder, wenn es die Länge des Rohrs nicht gestattet, dasselbe wieder gerade gerichtet. Darauf wird der ausgezogene Theil des Rohrs in der Flamme einer einfachen Spirituslampe gebogen, wie ich im B. VI. angegeben habe und wie es in diesem Bande Fig. 2 a b c d zu sehen ist. Die Biegung zwischen b und c

ist schon vorher zugleich beim Ausziehen des Rohrs gemacht, es bleibt also die Biegung bei c zu mamachen übrig. Die Biegung aufwärts zwischen b und c hat zum Zweck, das Herausfallen des Kupferoxyds in c d oder in die zum Wassergefäss führende Röhre zu verhindern, was sonst beim Einlegen des Apparats in den Ofen geschehen könnte.

Ich umgebe alle Röhren, die ich zur Verbrennung anwende, mit einem zuvor zurecht gebogenen und genau passenden Rohr von dünnem und gut ausgeglühtem Eisenblech, spiralförmig umwunden mit einem feinen Stahldrath. Das Verbrennungsrohr ruht im Ofen auf den Enden dieses Blechrohrs, ohne einer Unterstützung an mehreren Stellen zu bedürfen; das Rohr biegt sich nicht während des Glühens, und kann nicht durch eine stellenweise zu stark gewordene Hitze ausgeblasen werden. Ich habe noch nie Glasröhren erhalten können, die schwerschmelzbar genug waren, um eine Stunde lang Rothglühhitze auszuhalten, ohne gebogen oder ausgeblasen zu werden. Mit diesem Handgriff braucht man nicht die Hitze zu fürchten. Aber bei einer zu kleinen Hitze bleibt die Verbrennung vieler Substanzen unvollständig. Man hat unnöthigerweise den Gebrauch dieses Verwahrungsmittels der Röhre verworfen, indem man sagte, dass sie zu schnell die Wärme nach hinten leite; allein dies gilt nur für Röhren von sehr dickem Blech oder für Flintenrohre, die ebenfalls angewendet worden sind. Es geschieht öfters, dass man die Glasröhre nach dem Erkalten an das Blechrohr, da wo es am heissesten war, festsitzend findet. Dies führt weiter keinen Uebelstand mit sich, kann aber vermieden werden, wenn man die innere Seite des Blechrohrs vor der Operation mit einem Gemenge von feinerem und gröberem Talk- oder Steatitpulver schüttelt.

Das Verbrennungsrohr wird in einen länglichen Ofen von feuerfestem Thon, Fig. 2 AB, wie man ihn gewöhnlich zum Erhitzen von Röhren braucht, eingelegt. Er hat die für das Verbrennungsrohr ge-

eignete Länge, so dass die Kanten des Blechrohrs in einer Vertiefung der Endseiten des Ofens ruhen. Dieser Ofen ist mit einem Rost versehen, (der in der Figur nicht zu sehen ist), und die Luft dringt durch die Oeffnung C, versehen mit einem passenden Propf zur Mäsigung des Luftzutritts. Vor beide Enden werden Schirme von Eisenblech gestellt, versehen mit einem feinen Ausschnitt für die ausgezogenen Enden der Röhre. Ich ziehe einen solchen Ofen denen von Eisenblech vor, welche durch die strahlende Wärme von der Aussenseite vor, deren Wirkung der übrige Apparat nur schwer zu schützen ist, unbequem werden. Ausserdem wird ein beweglicher Schirm von Pappe zwischen den Ofen und das Wassergefäss gestellt.

Das Ende cd des Verbrennungsrohrs wird in den aufwärts stehenden Theil des Wassergefässes c d e eingeführt, mit dem es vermittelst einer Cautschuckröhre verbunden wird. Auf gleiche Weise ist die Wasservorlage mit der Chlorcalciumröhre fg, und diese mit dem Liebig'schen Kaliapparat k verbunden. Das Wassergefäss wird dann gebildet aus der Wasservorlage, der Chlorcalciumröhre und 3 Cautschuckröhren, nämlich zwischen c und d, zwischen e und f und bei g. Die letztere braucht, wenn man will, nicht mit gewogen zu werden, ich pflege es indessen zu thun. Diese sind mit dem Wassergefäss gewogen, und diejenigen Verbindungen, die nicht geöffnet zu werden brauchen, sind mit gewächsten seidenen Schnüren gemacht, die ganz unhygroscopisch sind. Die seidenen Schnüre, welche die äussersten Cautschuckröhren an das Verbrennungsrohr und den Kaliapparet befestigen, sind nicht gewogen und werden nach beendigter Verbrennung vor dem Wägen abgenommen. Die Aussenseite aller Korke in den Röhren, die gewogen werden, ist mit Siegellack überschmolzen, theils der Dichtheit wegen, hauptsächlich aber, um hygroscopische Veränderungen des Korks zu verhindern.

Der Liebig'sche Kaliapparat wird von einem gewöhnlichen

wöhnlichen Gestelle, so wie es zum Kochen über der Lampe gebraucht wird, getragen. Auf dem weiteren unteren Ring i, ruhen die drei Kugeln, und von dem oberen h geht eine Schnur mit einem Hacken, welcher die beiden Ableitungsröhren des Kaliapparats an ihrer Biegung umfasst. Durch diese doppelte Aufhängung wird mit Leichtigkeit der Zweck erreicht, dass der Apparet in dem grösseren Ring schief gestellt werden kann, so dass sich nach Belieben ein Druck oder ein Saugen in dem Apparat hervorbringen lässt, dadurch dass die Kalilauge auf der einen Seite 1½ bis 2 Zoll höher zu stehen kommt, als auf der andern, wodurch man leicht prüft, ob der Apparat dicht hält oder nicht. Ich pflege den höchsten Standpunkt der Lauge mit einem seidnen Faden auswendig an der Röhre anzumerken, und ist er nach einer Stunde unverändert, so weiss ich, dass der Apparat vor der Operation dicht ist. Während der Verbrennung wird er wieder gerade gestellt, wie die Figur zeigt.

Ich habe erwähnt, dass ich an das Ausgangsende des Kaliapparats eine kleine Röhre l befestige, welche gröbliches Pulver von Kalihydrat enthält. Vor diese binde ich, sogleich nach der Wägung des Apparats, vermittelst einer Cautschuckröhre noch eine ähnliche grössere Röhre m, die während der Verbrennung auf einem Stativ ruht, wie Figur zeigt. Bei der Operation und besonders nach beendigter Verbrennung wird die Lauge in die vordere Kugel in die Höhe gesogen, und es dringt Luft nicht allein in die äussere Kugel ein, sondern geht selbst eine Zeit lang durch die Lauge in die hintere Kugel; damit diese Luft frei von Wasser und Kohlensäure in den Kaliapparat gelange, wird sie durch die Röhre m geführt. Wird keine Luft mehr auf diesem Wege eingesogen, so wird vermittelst eines Feilstrichs die Spitze des hinteren ausgezogenen Endes des Verbrennungsrohrs abgeschnitten und die Röhre m mit ihrem Stativ dorthin gebracht und angebunden, wie Fig. 3 zeigt.

Gleich hiernach wird an das nun freie Ende des Kaliapparats ein Saugapparat angebunden, der in Fig. 4 dargestellt ist, wo AB einen gläsernen Scheidetrichter mit eingeschliffenem Hahn vorstellt. Das Rohr des Trichters ist durch eine angekittete schmale Glasröhre BC verlängert, zur Verstärkung der Saugkraft. Mit Wasser gefüllt, wird er in ein Filtrirgestelle D gehängt; unter ihm steht ein Gefäss zur Aufnahme des ausfliessenden Wassers. Dieses Gestelle wird an den Heerd gestellt, auf welchem der Ofen und der Apparat stehen. Die obere Oeffnung des Trichters ist vermittelst eines Korks verschlossen, durch den die gebogene Glasröhre F geht, zur grösseren Bequemlichkeit biegsam gemacht durch ein Cautschuckgelenk. Vermittelst einer an dem Ende befestigten Cautschuckröhre wird sie an die von l ausgehende Röhre luftdicht angebunden. Der Trichter fasst 15 bis 20 mal so viel Luft, als der Apparat enthält. Im Anfang, wenn man den Hahn öffnet, sieht es aus, als wäre der Apparat für die Luft nicht durchdringbar, denn der Stand im Kaliapparat ändert sich nicht, weil die eindringende Kohlensäure eben so schnell absorbirt wird, als sie einströmt; aber bald senkt sich der Stand, und sobald Luft durch die Lauge hindurchzugehen anfängt, wird der Hahn zugedreht, so dass nur 6 bis 8 Luftblasen in der Minute durch den Kaliapparat hindurchgehen. Das Feuer wird wie zuvor unterhalten und der Apparat so ½ Stunde oder länger gelassen. Je langsamer die Hindurchleitung der Luft geschieht, um so besser ist es; von der längeren Dauer dabei hat man nichts zu befürchten. Dabei wird von dem angesammelten Wasser jede Spur von Kohlensäure, die davon aufgenommen sein konnte, weggeführt. Indem man, wenn ich es so nennen darf, die ausgebrannte Masse in der Röhre mit Luft auswäscht, bekommt man, wie ich vorher sagen muss, einen grösseren Verlust, als wenn man einen Ersatz dafür aus der Luft über dem Ofen, ohne vorhergehende Reinigung nimmt. Aber dieser Ersatz, weit entfernt

eine Vollkommenheit in der Operationsmethode zu sein, ist ein Beobachtungsfehler, der von einem recht genauen Chemiker nicht begangen werden muss.

Nach vergleichenden Versuchen mit der von mir von Anfang an gebrauchten Methode, die Gase über Quecksilber aufzusammeln und die in der Kupferoxydmasse zurückgebliebenen Antheile durch Sauerstoffgas auszutreiben, entwickelt aus einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Kochsalz, so dass es nicht mit zu grosser Heftigkeit geschieht, und das Salz in solcher Menge angewandt, dass das Sauerstoffgas zur Wiederoxydirung des Kupferoxyds hinreicht und ausserdem noch in hinreichender Menge übrig bleibt, das Wassergas und Kohlensäuregas wegzuführen, übertrifft dieselbe, nach meiner Ueberzeugung, an absoluter Genauigkeit die eben angegebene Methode, wiewohl sie einen kostbareren Apparat erfordert. Allein da dieser in einem Laboratorium stets vorhanden sein muss, so gibt dies keinen eigentlichen Einwand gegen die Anwendbarkeit der Methode. Die Ursache des sicheren Resultats liegt hier in zwei Umständen. Diese sind: 1) dass, da kein Kanal oben in der Röhre erforderlich ist, das Sauerstoffgas durch die Kupferoxydmasse hindurch getrieben werden muss, und aus dessen Poren alles noch übrige Gas mitnimmt, und 2) dass das Kali hinreichende Zeit hat, aus dem in der Glasglocke angesammelten Gasgemenge auch die letzte Spur von Kohlensäuregas aufzusaugen, und wenn etwas zurückbleibt, kann dies geprüft und der Rückstand ausgezogen und gewogen werden. Die Operation hat dadurch eine Sicherheit, dass man prüfen kann, ob man alle Kohlensäure erhalten hat. Es gibt ausserdem eine Menge schwer verbrennlicher Körper, die nur in einem Gemenge von chlorsaurem Kali und Kochsalz vollständig verbrennen, wobei der Liebig'sche Apparat nicht anwendbar ist; denn werden Kohlensäure und Sauerstoffgas zusammen entwickelt, so wird, wie ich durch mehrere Versuche gefunden habe, nicht alle Kohlensäure von der Lauge aufgenommen, sondern

man bekommt einen grossen Verlust. Ich wünsche daher, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf diese Methode zurückführen zu können, die nicht darum in Vergessenheit gerathen darf, weil einige Stunden mehr darauf hingehen, ehe man das Resultat der Verbrennung auf der Wage bestimmen kann, denn was man an Zeit verliert, gewinnt man an Sicherheit.

Hinsichtlich der Wägung der Verbrennungsproducte gibt mir der oben angegebene Irrthum in Betreff meiner Wägungsart des Wassergefässes Anlass, die desfallsigen Vorschriften ganz ins Einzelne zu wiederholen.

Der ausgezogene Theil des Verbrennungsrohrs wird mit einem Feilstrich bei c Fig. 2 abgeschnitten, und der Apparat von dem Ofen weggenommen. Alsdann wird die seidene Schnur, welche cd in die Cautschuckröhre befestigt hat, abgenommen, cd aber bleibt. Hierauf nimmt man die seidene Schnur weg, welche die Cautschuckröhre des Wassergefässes an den Kaliapparat befestigt, und trennt diese. Nun wird das Wassergefäss gewogen; was es mehr wiegt als vor dem Versuch, ist das Gewicht des gebildeten Wassers und der Glasröhre cd, welche mit gewogen werden muss, weil stets ein wenig Wasser im Ende sitzen bleibt. Die Röhre wird alsdann herausgenommen, über der Flamme einer Spirituslampe gelinde erhitzt, dabei mit dem Munde die Luft hindurch gesogen, und so getrocknet gewogen; nach Abzug ihres Gewichts ist der Rest das Gewicht des Wassers, welches nun herausgenommen und auf Geruch, Geschmack und Rückstand beim Verdunsten geprüft wird.

Was die Wägung des Kaliapparats betrifft, so ist diese ganz einfach. — Für den Fall, wo man die Gase über Quecksilber aufsammelt und von trocknen gewogenen Kalistücken absorbiren lässt, will ich hier einer Veränderung des dabei angewendeten Gefässes erwähnen, die ich in der letzteren Zeit vorgenommen habe. Statt eines vor der Lampe aus-

geblasenen Glases (Bd. VI. p. 42) wende ich eine kleine Flasche mit eingeschliffenem Propf an; die Mündung derselben ist auch auswendig abgeschliffen und mit einem aufgeschliffenen Ring von Glas versehen. Um die obere Oeffnung dieses Ringes wird luftdicht sehr feines Handschuhleder gebunden; die Flasche wird mit den Kalistücken und ihrem Propf gewogen. Der Ring mit dem Leder wird unterdessen in einem Strom von wasserfreier Luft bei + 100° gehalten. Nachdem die Flasche gewogen ist, wird sie in ein kleines Futteral von feinem Stahldrath gesteckt, am Boden mit einem längeren Stahldrath zusammen gehalten, mit welchem die Flasche nach beendigter Absorption herausgezogen wird. In dem Augenblicke, wo die Flasche eingeführt werden soll, wird der Propf herausgezogen, der Ring aus dem Trocknungsapparat genommen, aufgesetzt und die Flasche in das Quecksilber in der Glocke gebracht. Hierdurch wird der Beobachtungsfehler vermieden, der möglicherweise von dem Wasser entstehen könnte, welches das Leder oder das Kali während der Aufbindung des warmen Handschuhleders um die Mündung der Flasche condensiren, oder welches die Schnur von den feuchten Händen aufnehmen konnte. Nach dem Herausziehen wird der Ring sogleich abgenommen und der Propf eingesetzt, ehe noch die Flasche aus dem Drathfutteral herausgenommen worden ist, sie wird von Quecksilber gereinigt und wieder gewogen.

In Hinsicht auf Wahl und Anordnung von Operationsmethoden muss ich hier meinen jüngeren Lesern den Satz einschärfen, dass die höchste mögliche Richtigkeit im Resultat Hauptprinzip sein, dass diesem alles Uebrige weichen muss; Kostbarkeit, Zeitaufwand, Mühe etc. dürfen nicht in Betracht kommen, wenn man sieht, dass man durch deren Berücksichtigung von diesem Grundsatze abweicht. Alle Anlässe zu Beobachtungsfehlern, so unbedeutend sie scheinen mögen, müssen beseitigt werden, wenn man sie entdeckt, und es gibt eine Möglich-

keit, sie zu vermeiden. Wer sich daran gewöhnt, die kleinen Veranlassungen zu Beobachtungsfehlern zu übersehen, erlangt bald die Erfahrung, dass für einige wenige seiner Resultate, welche bleibenden Werth behalten, viele durch Andere berichtigt werden, die sich auf Verwahrung vor Beobachtungsfehlern besser verstehen. Bei der Wahl der Operationsmethoden etwas auf den Umstand zu gründen, dass sie von weniger geschickten Händen ausführbar seien, ist eine vollkommene Unrichtigkeit, wenn dabei das Hauptprinzip, die höchste mögliche Richtigkeit des Resultats, auch nur unbedeutend aufgeopfert erscheint. Solche Methoden können nur als Erkennungsproben betrachtet werden, die auch öfters erforderlich sein können, ehe man weiss, wie der Grundversuch angestellt werden muss. Die Hauptsache bleibt stets, dass die Methode, von geschickter Hand ausgeführt, ein richtiges Resultat gibt. Was das Bürgerrecht der Ungeübten bedeute, zeigt die Menge der vielen wieder verworfenen Resultate von organischen Analysen, wovon die Annalen der Wissenschaft überfliessen. Auch der Geschickteste muss sich niemals für so geschickt halten, dass er mit mangelhaften Methoden zuverlässige Resultate erhalten werde; denn glückt es ihm auch ein oder das andere Mal, so glückt es ihm nicht immer. Sich zuweilen genöthigt zu sehen, durch besser ausgeführte eigene oder fremde Versuche früher mitgetheilte Resultate wieder zurückzunehmen, gehört allerdings, als eine Folge der steigenden Entwickelung unserer Kenntnisse, zu dem gewöhnlichen Lauf der Dinge, und lässt sich selten gänzlich vermeiden, aber alle Bemühungen müssen darauf hinausgehen, sich nicht in diesen Fall zu versetzen.

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS.

Druck von Jérôme Hotop in Cassel.


Fig.
d
e

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Berzelius, Jöns Jacob,

Lehrbuch der Chemie

Bd.: Siebenter Band

Dresden ; Leipzig 1838

Chem. 30 d-7
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10072015-6